

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté des sciences appliquées
Département de génie civil

**PROBLÉMATIQUE DE LA ZONE DE TRANSITION
ROCHE/COULIS DE CIMENT SUR L'ÉTANCHÉITÉ ET LA
DURABILITÉ DES FISSURES DE ROCHE INJECTÉES**

Thèse de doctorat ès sciences appliquées

Spécialité: génie civil

J.R.Dannys Breton

Sherbrooke (Québec), CANADA

Décembre 1994



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file Votre référence

Our file Notre référence

THE AUTHOR HAS GRANTED AN
IRREVOCABLE NON-EXCLUSIVE
LICENCE ALLOWING THE NATIONAL
LIBRARY OF CANADA TO
REPRODUCE, LOAN, DISTRIBUTE OR
SELL COPIES OF HIS/HER THESIS BY
ANY MEANS AND IN ANY FORM OR
FORMAT, MAKING THIS THESIS
AVAILABLE TO INTERESTED
PERSONS.

L'AUTEUR A ACCORDE UNE LICENCE
IRREVOCABLE ET NON EXCLUSIVE
PERMETTANT A LA BIBLIOTHEQUE
NATIONALE DU CANADA DE
REPRODUIRE, PRETER, DISTRIBUER
OU VENDRE DES COPIES DE SA
THESE DE QUELQUE MANIERE ET
SOUS QUELQUE FORME QUE CE SOIT
POUR METTRE DES EXEMPLAIRES DE
CETTE THESE A LA DISPOSITION DES
PERSONNE INTERESSEES.

THE AUTHOR RETAINS OWNERSHIP
OF THE COPYRIGHT IN HIS/HER
THESIS. NEITHER THE THESIS NOR
SUBSTANTIAL EXTRACTS FROM IT
MAY BE PRINTED OR OTHERWISE
REPRODUCED WITHOUT HIS/HER
PERMISSION.

L'AUTEUR CONSERVE LA PROPRIETE
DU DROIT D'AUTEUR QUI PROTEGE
SA THESE. NI LA THESE NI DES
EXTRAITS SUBSTANTIELS DE CELLE-
CI NE DOIVENT ETRE IMPRIMES OU
AUTREMENT REPRODUITS SANS SON
AUTORISATION.

ISBN 0-612-04450-5

Canada

RÉSUMÉ

Plusieurs travaux de recherche antérieurs ont montré que le coulis ou la pâte de ciment directement au contact d'une roche inerte et non poreuse développait une minéralogie et une microstructure différentes de celles observées ailleurs. De plus, selon certains travaux, cette zone serait poreuse et pourrait être un chemin préférentiel d'écoulement de l'eau ou de migration ionique. Dans le but de vérifier et d'augmenter les connaissances de cette zone appelée zone de transition, les objectifs de la thèse sont d'étudier les paramètres qui modifient la minéralogie et la microstructure de cette zone, les mécanismes qui la forment et ses propriétés de transfert. Les techniques analytiques utilisées étaient la microscopie électronique à balayage (électrons secondaires et rétrodiffusés), la diffraction aux rayons X (poudres et solides), l'analyse thermogravimétrique, l'absorption atomique, la migration des ions par diffusion et la migration des ions par champ électrique de faible intensité.

Les résultats des analyses ont indiqué que la zone de transition existait quel que soit le type de coulis de ciment utilisé, mais que la représentation schématique de la minéralogie et de la microstructure de cette zone ne peut être simplifiée à un seul modèle, car celles-ci dépendent des caractéristiques physiques et chimiques de tous les constituants qui forment le coulis. Le mécanisme de formation de cette zone serait relié à un phénomène de migration différentielle des ions les plus mobiles (Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , K^+ et Na^+), lors de l'hydratation du ciment, causée par un différentiel de concentration entre une zone de forte porosité au contact de la roche et le reste du coulis de ciment. En fait, selon l'interprétation des résultats, la zone de transition se définirait comme étant une zone constituée de deux parties distinctes, c'est-à-dire que l'on retrouverait au contact de la roche une zone d'environ 20 à 40 μm d'épaisseur dont la porosité serait plus élevée que celle trouvée partout ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci et, derrière celle-ci, on retrouverait une zone d'environ 100 à 130 μm d'épaisseur dont la minéralogie et le contenu seraient contrôlés par les échanges ioniques et d'humidité avec la zone poreuse. L'analyse des propriétés de transfert de la zone de transition a montré que celle-ci était bel et bien un chemin préférentiel d'écoulement ou de migration ionique, mais que l'utilisation d'un coulis de ciment Portland ultrafin à faible rapport eau/ciment pourrait à long terme annihiler les effets négatifs de cette hétérogénéité de la microstructure.

REMERCIEMENTS

Je désire d'abord exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse de doctorat, monsieur Gérard Ballivy, ing., D. Sc., pour ses judicieux conseils et ses encouragements de tous les temps.

Je remercie aussi toute l'équipe de l'INSA Toulouse (France) d'avoir voulu m'accepter comme étudiant stagiaire. Sans mon séjour à l'INSA, je n'aurais jamais pu obtenir d'aussi bonnes connaissances sur le sujet traité. Je remercie spécialement le directeur du Laboratoire, M. Jean-Claude Maso, les professeurs André Carles-Gibergues, Jean-Pierre Ollivier, Jacques Grandet et Jean-Louis Granju. De plus, je ne voudrais pas oublier mon Copain et Fidèle Compagnon avec qui j'ai partagé de longues journées à discuter de science et autres : Le grand Docteur Pierre Naproux.

J'adresse aussi un sincère merci à madame Marthe Beauchamp qui a accepté de corriger ma thèse et les articles scientifiques que j'ai publiés. À madame Nicole Laverdière, je tiens à lui dire merci pour toute l'aide de secrétariat qu'elle m'a apportée. Aux techniciens du Laboratoire de mécanique des roches et de géologie appliquée, M. Georges Lalonde et M. Martin Lizotte, je tiens à leur dire merci pour l'aide qui m'ont apportée lors de la mise en route et de la prise de mesures des essais expérimentaux. De plus, je voudrais remercier M. Pierre Magny pour son aide et sa patience lorsqu'il m'a enseigné l'art de la microscopie électronique à balayage.

À ma femme et à ma mère, madame Sylvie Côté et madame Thérèse Breton, je tiens à leur offrir toutes mes excuses pour les moments pénibles qu'elles ont pu subir et je tiens à leur offrir tout l'amour que j'ai pour les encouragements qu'elles m'ont apportés.

Je tiens à souligner mes remerciements à Énergie Atomique du Canada Ltée pour leur participation financière ainsi que pour leur aide et leur soutien à la recherche. Finalement, je tiens à remercier tous ceux et celles, et ils sont nombreux, qui n'ont pas été nommés pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de la réalisation de cette thèse.

TABLE DES MATIÈRES

	page
1 INTRODUCTION.....	1
2 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
2.1 Introduction	3
2.2 Minéralogie et microstructure de la zone de transition	3
2.3 Processus responsables de la formation de la zone de transition	7
2.4 Facteurs qui affectent la formation de la zone de transition	11
2.4.1 Rôle du type de ciment	11
2.4.2 Rôle du rapport eau/ciment (E/C)	13
2.4.3 Rôle de la finesse du ciment	15
2.4.4 Rôle de la fumée de silice (F.S.)	16
2.4.5 Rôle du superplastifiant	19
2.4.6 Rôle du support de roche	22
2.5 Porosité et propriétés de transfert de la zone de transition	23
2.5.1 Porosité de la zone de transition	24
2.5.2 Propriétés de transfert de la zone de transition	28
2.6 Synthèse des connaissances	32
3 DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSES ET ET DES MATÉRIAUX UTILISÉS.....	34
3.1 Introduction	34
3.2 Description des techniques d'analyse de caractérisation minéralogique et microstructurale	35
3.2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	35
3.2.2 Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)	40
3.2.3 Analyse par thermo-gravimétrie (ATG)	45
3.2.4 Analyse par traceur alcalins	49
3.3 Caractérisation des propriétés de transfert de la zone de transition	50
3.3.1 Méthode d'analyse par diffusion des ions chlore	52
3.3.2 Analyse par champ électrique de faible intensité	55
3.4 Matériaux utilisés.....	58
4 ETUDE DE LA MINÉRALOGIE ET DE LA MICROSTRUCTURE GÉNÉRALE DE LA ZONE DE TRANSITION.....	60
4.1 Introduction	60
4.2 Description des coulis de ciment utilisés	60
4.3 Présentation des résultats	61
4.3.1 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)	61
4.3.2 Observation par diffraction aux rayons X sur solide (DRX-solide)	62
4.3.3 Diffraction aux rayons X sur poudre (DRX-poudre)	65
4.3.4 Analyse quantitative par ATG	66
4.4 Représentation schématique de la zone de transition	68
4.5 Conclusion	69

5	ETUDE DES PARAMÈTRES QUI AFFECTENT LA FORMATION DE LA ZONE DE TRANSITION	71
5.1	Introduction	71
5.2	Description des paramètres étudiés	71
5.3	Description des ciments utilisés	72
5.4	Présentation des résultats	72
5.4.1	Rôle du type de ciment	72
5.4.2	Rôle du rapport eau/ciment (E/C)	78
5.4.3	Rôle de la finesse du ciment	83
5.4.4	Rôle du mûrissement	89
5.4.5	Rôle de l'addition de la fumée de silice	93
5.4.6	Rôle du superplastifiant	105
5.4.7	Rôle de l'addition d'un agent expansif (poudre d'aluminium)	114
5.5	Conclusion	118
6	ETUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DE LA ZONE DE TRANSITION	119
6.1	Introduction	119
6.2	Description du coulis de ciment utilisé	120
6.3	Présentation des résultats	120
6.3.1	Essais de migration des ions chlore par diffusion	120
6.3.2	Migration des ions par champ électrique	124
6.4	Discussion des résultats	127
6.5	Conclusion	128
7	ETUDE DES PARAMÈTRES QUI AFFECTENT LES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DE LA ZONE DE TRANSITION	129
7.1	Introduction	129
7.2	Description des coulis de ciment utilisé	129
7.3	Présentation et analyse des résultats	130
7.3.1	Coulis de ciment durci	130
7.3.2	Zone de transition	133
7.4	Conclusion	137
8	SYNTHÈSE DES RÉSULTATS	139
8.1	Introduction	139
8.2	Mécanisme général de formation de la zone de transition	139
8.2.1	Vérification du processus de migration différentielle par l'utilisation de traceurs alcalins (K^+ et Na^+)	140
8.2.2	Etude de l'arrangement des grains de ciment anhydres par l'imagerie aux électrons rétrodiffusés	142
8.2.3	Modèle révisé du mécanisme général de formation de la zone de transition	143
8.3	Corrélation entre la minéralogie et la microstructure de la zone de transition avec ses propriétés de transfert	151
	Conclusion et recommandations	158
	Bibliographie	163
Annexe A	Densités mesurées et estimées des coulis séchés	167
Annexe B	Spectres de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours)	169
Annexe C	Diagrammes d'ATG; -50 à 1150° C et 300 à 900° C (ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)	198
Annexe D	Résultats des analyses par champ électrique de faible intensité des divers coulis de ciment étudiés	209

LISTE DES FIGURES

	page
Figure 2.1	Modèle de BARNES et coll. [1978] (d'après [MASO, 1980]) 4
Figure 2.2	Variation de la concentration de l'Aft et du CH au contact d'un morceau de verre (d'après [GRANDET et coll., 1970]) 5
Figure 2.3	Modèle de OLLIVIER et GRANDET [1982a] 6
Figure 2.4	Modèle de ZIMBELMAN [1985] 6
Figure 2.5	Modèle de MONTEIRO [1986] 6
Figure 2.6	Représentation des concentrations ioniques près du contact de la roche (d'après [MASO, 1980]) 7
Figure 2.7	Variation du rapport CaO/SiO ₂ près de l'interface (d'après [YUAN ET ODLER, 1987]) 9
Figure 2.8	Représentation du film d'eau à l'interface (d'après [ZIMBELMAN, 1987]) 9
Figure 2.9	Représentation de la floculation des grains de ciment au contact de la roche 10
Figure 2.10	Représentation de l'arrangement des grains par l'effet de paroi 11
Figure 2.11	Représentation de la zone de transition quand le C ₃ A est mal contrôlé par les sulfates (d'après [OLLIVIER et GRANDET, 1982a]) 13
Figure 2.12	Effet du rapport E/C sur l'orientation préférentielle des cristaux de CH à l'interface (d'après [OLLIVIER, 1981]) 14
Figure 2.13	Effet de la finesse du ciment sur l'orientation préférentielle des cristaux de CH (d'après [OLLIVIER, 1981]) 16
Figure 2.14	Influence de la finesse du ciment sur la répartition du C ₃ S dans la zone de transition (d'après [OLLIVIER, 1981]) 16
Figure 2.15	Effet de la fumée de silice sur l'orientation des cristaux de CH à l'interface (d'après [OLLIVIER, 1986]) 18
Figure 2.16	Effet des fillers sur l'orientation des cristaux de CH (d'après [CARLES-GIBERGUES et coll., 1982]) 18
Figure 2.17	Effet du mûrissement sur une pâte de ciment avec fumée de silice (d'après [CARLES-GIBERGUES et coll. [1982]) 19
Figure 2.18	Rôle du superplastifiant sur l'orientation préférentielle des cristaux de CH à l'interface (d'après [HANNA, 1987]) 20
Figure 2.19	Variation de la concentration en Aft à l'interface d'une pâte contenant du superplastifiant (d'après [HANNA, 1987]) 21
Figure 2.20	Représentation de la zone de transition entre une pâte de ciment et une roche siliceuse réactive (d'après [LANGTON et ROY, 1980]) 22
Figure 2.21	Pourcentage de porosité à l'interface entre une pâte de ciment ordinaire et divers types de roche (d'après [SCRIVENER et GARTNER, 1988a]) 24
Figure 2.22	Pourcentage de porosité à l'interface entre une pâte de ciment ordinaire avec fumée de silice et divers types de roche (d'après [SCRIVENER et GARTNER, 1988a]) 24
Figure 2.23	Porosité de la zone de transition pour une pâte contenant de la fumée de silice et du superplastifiant (d'après [SCRIVENER et coll., 1988c]) 25
Figure 2.24	Représentation de l'échantillon utilisé pour l'essai d'intrusion au mercure (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980]) 26
Figure 2.25	Distribution des pores (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980]) 26
Figure 2.26	Volume de mercure introduit (d'après [SNYDER et COLL., 1992]) 27
Figure 2.27	Représentation des échantillons pour les essais de perméabilité longitudinale (d'après [WAKELEY et ROY, 1982]) 29

LISTE DES FIGURES (suite)

	page
Figure 2.28 Schéma du montage de caractérisation de la conductivité électrique (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980])	30
Figure 2.29 Mesure de la conductivité électrique en fonction du temps (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980])	30
Figure 2.30 Schéma de l'échantillon pour l'essai de perméabilité à l'air (d'après [COSTA et coll. 1990])	31
Figure 3.1 Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière (d'après [REGOURD, 1982])	36
Figure 3.2 Vue en coupe de la colonne du Jeol 840A (d'après [GITSHOFER, 1990]) ...	37
Figure 3.3 Schéma des échantillons au moulage	37
Figure 3.4 Profondeur d'émission des divers rayonnements dans la matière (d'après [SCRIVENER et PRATT, 1984])	39
Figure 3.5 Représentation de la réfraction au rayons X	41
Figure 3.6 Mesure des intensités relatives des pics sur un diagramme de DRX	43
Figure 3.7 Mesure de la surface du C-S-H	43
Figure 3.8 Mesure du pourcentage de perte de masse à 1000°C sur un diagramme d'ATG	47
Figure 3.9 Mesure de la concentration du CH sur un diagramme d'ATG	48
Figure 3.10 Représentation des éprouvettes de roche injectée	51
Figure 3.11 Représentation des éprouvettes de roche et de coulis	51
Figure 3.12 Représentation de la cellule de migration par diffusion ionique	53
Figure 3.13 Représentation du montage servant à l'injection des coulis dans la roche ...	55
Figure 3.14 Représentation de la cellule de migration par champ électrique	56
Figure 3.15 Distribution granulométrique des ciments	59
Figure 4.1 Observation par MEB de l'interface roche/coulis de ciment CPA 55	61
Figure 4.2 Observation par MEB de l'interface roche/coulis de ciment de type 10	62
Figure 4.3 Minéralogie de l'interface roche/coulis de ciment de type 10	63
Figure 4.4 Minéralogie de l'interface roche/coulis de ciment CPA 55	63
Figure 4.5 Variation de l'indice d'orientation des CH par rapport à la distance à l'interface (CPA 55)	64
Figure 4.6 Variation de l'indice d'orientation des CH par rapport à la distance à l'interface (type 10)	64
Figure 4.7 Concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	65
Figure 4.8 Concentration de l'Aft par rapport à la distance à l'interface	66
Figure 4.9 Concentration du C-S-H par rapport à la distance à l'interface	66
Figure 4.10 Variations de la concentration du CH par rapport à la distance à l'interface (10-0.5-7j)	67
Figure 4.11 Variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface (10-0.5-7j)	67
Figure 4.12 Représentation générale de la distribution des minéraux dans la zone de transition	69
Figure 5.1 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	73

LISTE DES FIGURES (suite)

	page
Figure 5.2 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 50, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	74
Figure 5.3 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	75
Figure 5.4 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 50, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	75
Figure 5.5 Variation de l'indice d'orientation par rapport à la distance à l'interface (ciments de type 10 et 50, rapport E/C = 0,5, âge: 7 jours)	76
Figure 5.6 Variation de la concentration du CH par rapport à la distance à l'interface (ciments de type 10 et 50, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	77
Figure 5.7 Variation du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface (ciments de type 10 et 50, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours) ...	78
Figure 5.8 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,30, âge: 7 jours)	79
Figure 5.9 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,70, âge: 7 jours)	79
Figure 5.10 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,30, âge: 7 jours)	80
Figure 5.11 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,70, âge: 7 jours)	80
Figure 5.12 Effet du rapport E/C sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapports E/C = 0,3; 0,5 et 0,70, âge: 7 jours)	81
Figure 5.13 Effet du rapport E/C sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	82
Figure 5.14 Effet du rapport E/C sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface	83
Figure 5.15 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 50r, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	84
Figure 5.16 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment Blue Circle, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	85
Figure 5.17 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 50r, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	86
Figure 5.18 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment Blue Circle, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	86
Figure 5.19 Effet de la finesse du ciment sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	87
Figure 5.20 Effet de la finesse du ciment sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	88
Figure 5.21 Effet de la finesse du ciment sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface	88
Figure 5.22 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 28 jours)	90
Figure 5.23 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 28 jours)	90
Figure 5.24 Effet du mûrissement sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, E/C = 0,5, âge: 7 et 28 jours)	91

LISTE DES FIGURES (suite)

	page
Figure 5.25 Effet du mûrissement sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	92
Figure 5.26 Effet du mûrissement sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface	93
Figure 5.27 Spectres de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment contenant de la fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	95
Figure 5.28 Spectres de DRX-solide du coulis de ciment contenant de la fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	96
Figure 5.29 Effet de la fumée de silice sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,5, âge, 7 jours)	97
Figure 5.30 Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	98
Figure 5.31 Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface	99
Figure 5.32 Spectres de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 28 jours)	101
Figure 5.33 Spectres de DRX-solide du coulis de ciment avec fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 28 jours)	102
Figure 5.34 Effet de la fumée de silice sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 28 jours)	103
Figure 5.35 Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	104
Figure 5.36 Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface	105
Figure 5.37 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec 1% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge: 7 jours)	107
Figure 5.38 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec 5% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge 7 jours)	107
Figure 5.39 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment avec 1% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge 7 jours)	108
Figure 5.40 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment avec 5% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge 7 jours)	108
Figure 5.41 Effet du superplastifiant sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge: 7 jours)	109
Figure 5.42 Effet de la quantité de superplastifiant sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	110
Figure 5.43 Effet de la quantité de superplastifiant sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface	110
Figure 5.44 Diagramme d'ATG de cristaux solides de superplastifiant (Disal)	112
Figure 5.45 Spectre d'ATG de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,30, âge: 7 jours)	112
Figure 5.46 Spectre d'ATG de l'interface roche/coulis de ciment avec 1% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge: 7 jours)	113
Figure 5.47 Spectre d'ATG de l'interface roche/coulis de ciment avec 5% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge: 7 jours)	113
Figure 5.48 Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec un agent expansif (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	115

LISTE DES FIGURES (suite)

	page
Figure 5.49 Spectre de DRX-solide du coulis de ciment avec un agent expansif (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	115
Figure 5.50 Effet d'un agent expansif sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)	116
Figure 5.51 Effet d'un agent expansif sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface	117
Figure 5.52 Effet d'un agent expansif sur les variations de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface	117
Figure 6.1 Concentration du Cl^- ayant traversé l'échantillon de roche en fonction du temps	120
Figure 6.2 Concentration du Cl^- ayant traversé l'échantillon de coulis de ciment durci en fonction du temps	121
Figure 6.3 Concentration du Cl^- ayant traversé l'échantillon de roche troué de 1 trou ($\varnothing = 50$ mm) et injecté de coulis de ciment en fonction du temps	121
Figure 6.4 Concentration du Cl^- ayant traversé l'échantillon de roche troué de 11 trous ($\varnothing = 15$ mm) et injectés de coulis de ciment en fonction du temps	122
Figure 6.5 Concentration du Cl^- ayant traversé l'échantillon de roche troué de 69 trous ($\varnothing = 6$ mm) et injectés de coulis de ciment en fonction du temps	122
Figure 6.6 Coefficient de diffusion apparente en fonction de (A_i/A_t)	123
Figure 6.7 Courant électrique circulant dans la roche en fonction du temps	125
Figure 6.8 Courant électrique circulant dans le coulis de ciment durci en fonction du temps	125
Figure 6.9 Courant électrique circulant dans les roches injectées en fonction du temps	126
Figure 6.10 Densité de courant en fonction de (A_i/A_t)	127
Figure 8.1 Concentration du potassium par rapport à la distance à l'interface	141
Figure 8.2 Concentration du sodium par rapport à la distance à l'interface	141
Figure 8.3 Images en électrons rétrodiffusés du contact roche/coulis de ciment (ciment de type 10, après 24 heures d'hydratation)	142
Figure 8.4 Représentation schématique de la zone de mobilisation ionique	145
Figure 8.5 Représentation schématique de la zone affectée par le transfert d'humidité	146
Figure 8.6 Représentation schématique de l'effet de la fumée de silice sur la zone affectée par le transfert d'humidité	148
Figure 8.7 Effet de la fumée de silice sur la consommation du CH dans la zone de transition	149
Figure 8.8 Mécanisme révisé de la formation de la zone de transition	151
Figure 8.9 Représentation schématique du rôle de la taille des grains de ciment sur l'épaisseur de la zone poreuse	152
Figure 8.10 Représentation schématique de l'effet de la finesse du ciment sur l'épaisseur de la zone de transition	152
Figure 8.11 Représentation schématique de l'effet d'un agent expansif sur l'arrangement des grains de ciment au contact de la roche	153
Figure 8.12 Représentation schématique de l'effet d'un agent expansif sur l'épaisseur de la zone de transition	154
Figure 8.13 Arrangement des cristaux	156

LISTE DES FIGURES (suite)

	page
Figure 8.14 Représentation schématique de l'effet du rapport E/C sur la minéralogie et la microstructure de la zone de transition	157

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau 2.1 Caractéristiques des ciments utilisés par BARNES ET COLL. [1978]	12
Tableau 2.2 Caractéristiques du ciment CPA 55 et des fumées de silice utilisées par OLLIVIER [1986]	17
Tableau 2.3 Calcul de la porosité (d'après [KAYYALI, 1987])	28
Tableau 2.4 Résultat des perméabilités longitudinales (Exprimées en darcy) (d'après [WAKELEY et ROY, 1982])	29
Tableau 2.5 Résultats des essais de perméabilité à l'air (Exprimée en $m^2 \times 10^{-17}$) (d'après [COSTA et coll., 1990])	32
Tableau 3.1 Poids atomique moyen des principales phases anhydres et hydratées du ciment (d'après [SCRIVENER, 1984])	39
Tableau 3.2 Caractéristiques des éprouvettes pour les essais de diffusion ionique	54
Tableau 3.3 Caractéristiques des échantillons pour les essais par champ électrique	57
Tableau 3.4 Caractéristiques chimiques et physiques des ciments et de la fumée de silice	59
Tableau 6.1 Coefficient de diffusion apparente des ions chlore (Cl^-) ($10^{-9}cm^2/s$)	123
Tableau 7.1 Courant électrique circulant dans les échantillons (exprimé en mA)	131
Tableau 7.2 Densité de courant (mA/cm^2) et facteurs de multiplication des échantillons de roche injectés	135

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'utilisation des excavations souterraines en profondeur (500 à 1000 mètres) dans les massifs rocheux stables est envisagée au Canada et un peu partout à travers le monde (Japon, Suède, etc.) pour le stockage à long terme des déchets nucléaires. Selon le programme canadien de gestion des déchets nucléaires [AECB R-71], pour que le site d'entreposage soit sécuritaire, celui-ci doit assurer une protection efficace contre tout risque de migration des contaminants dans l'environnement pendant au moins 10 000 ans.

L'avantage d'utiliser les massifs rocheux comme site d'entreposage des déchets dangereux réside dans le fait que la roche saine possède une très faible perméabilité à l'eau ($< 10^{-12}$ m/s), ce qui assure une parfaite étanchéité du milieu. Cependant, dans les massifs rocheux, on retrouve toujours des fissures naturelles plus celles causées par les travaux d'excavation qui peuvent devenir des chemins préférentiels de migration des contaminants vers les nappes aquifères de surface. Pour éviter tout risque de contamination, ces fissures doivent être colmatées avec des produits ayant une perméabilité équivalente ou inférieure à celle de la roche. Au Canada, on prévoit utiliser du coulis à base de ciment Portland pour sceller ces fissures [JOHNSON, 1994]. Dans le but de déterminer l'efficacité et la durabilité de ce type de scellant, un large programme d'investigation a été entrepris. Une des parties de ce programme d'étude porte sur la zone de contact entre le coulis de ciment durci et la roche.

Par le passé, plusieurs travaux de recherche ont indiqué la présence, au contact de la roche, d'une zone d'environ 100 micromètres d'épaisseur où la composition minéralogique et la microstructure de la pâte de ciment durci seraient différentes de partout ailleurs dans le reste de la pâte [FARRAN, 1956; BARNES et coll., 1978; MASO, 1980; GRANDET et OLLIVIER, 1980]. Bien qu'il existe plusieurs modèles qui décrivent cette zone, celle-ci serait riche en portlandite de forme et de dimension mieux définies que celles trouvées ailleurs dans la pâte. De plus, selon certains travaux, cette zone serait poreuse [SCRIVENER et GARTNER, 1988a; TOGNON et CANGIANO, 1980] et pourrait être un chemin préférentiel de migration des contaminants et de fissuration à long terme [MASO, 1980].

Il est fort possible que l'existence de cette zone, appelée zone de transition, soit un site critique pour l'étanchéité et la durabilité des fissures de roche injectées avec un coulis à base de ciment Portland. Pour mieux comprendre ce phénomène et pouvoir limiter son apparition ainsi que

ses incidences négatives, la présente étude tente de vérifier et de compléter certains aspects se rapportant à la nature et aux propriétés de transfert de la zone de transition.

Les travaux présentés dans le cadre de cette thèse ont été réalisés à l'Université de Sherbrooke (Sherbrooke, Québec) et à l'Institut national des sciences appliquées de Toulouse (Toulouse, France).

Dans un premier temps, notre programme de recherche consiste à étudier la minéralogie et la microstructure générale de la zone de transition dans le but de mettre en lumière le modèle le plus représentatif de cette zone.

Dans un deuxième temps, nous étudions les facteurs qui affectent la zone de transition, en se basant principalement sur une technique de mesure quantitative.

Nous nous proposons, dans un troisième et un quatrième temps, d'étudier les propriétés de transfert de la zone de transition et les facteurs qui les affectent en utilisant des techniques de mesure basées sur le flux de migration des ions engendré soit par un différentiel de concentration ou par un champ électrique de faible intensité.

À partir de l'ensemble des résultats qui seront obtenus et combinés à d'autres analyses portant sur l'arrangement, à jeune âge, des grains de ciment au contact de la roche et à la diffusion ionique engendrée par un différentiel de porosité, nous tenterons de vérifier ou de compléter le modèle de formation de la zone de transition. De plus, à partir de ce modèle, nous tenterons de faire une corrélation entre la minéralogie et la microstructure de la zone de transition avec ses propriétés de transfert.

Finalement, une discussion des résultats obtenus sera présentée en conclusion, de même que des recommandations pour limiter les impacts possibles de l'apparition de cette zone dans les fissures de roche injectées.

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Introduction

Afin d'établir correctement le programme de recherche de la présente étude, une revue bibliographique a été réalisée pour connaître les résultats obtenus par des chercheurs qui ont travaillé sur ce sujet. Pour faciliter la lecture, celle-ci a été divisée en quatre sous-chapitres. Il est question de la minéralogie et de la microstructure générale de la zone de transition, des mécanismes qui la forment, des facteurs qui affectent sa formation et, finalement, de sa porosité et de ses propriétés de transfert.

2.2 Minéralogie et microstructure de la zone de transition

C'est à Jacques FARRAN [1956] que l'on attribue la découverte de la zone de transition entre la pâte de ciment et le granulat. Par l'observation au microscope optique d'un échantillon de béton imprégné de résine colorante (baume du Canada en solution dans le benzène), il s'est aperçu qu'il y avait une zone, dans la pâte, au contour des granulats, qui était plus colorée que partout ailleurs dans l'échantillon. Il est arrivé à la conclusion que cette zone était plus poreuse et aurait possiblement une composition minéralogique différente du reste de la pâte de ciment. En utilisant la diffractométrie des rayons X (DRX) sur des poudres de pâte, obtenues par grattage de la zone de contact entre différentes pâtes de ciment et différents supports de roche, il identifia, dans la grande majorité des cas, une forte concentration de portlandite (Ca(OH)_2) associée à un gel. Malheureusement, à cause des moyens d'observation réduits à cette époque, il ne put détailler de façon plus précise cette zone. Cependant, étant donné la position et la forme particulière de cette zone, il lui donna le nom d'*Auréole de transition*.

Il faut attendre jusqu'à la fin des années 70 avant que d'autres chercheurs puissent décrire, en détails, la minéralogie et la microstructure de la zone de transition. En fait, c'est en 1978 que BARNES, DIAMOND et DOLCH, à l'aide d'un microscope électronique à balayage et d'une microsonde pourvue d'un système d'analyse par dispersion aux rayons X, ont pu faire les premières observations de la minéralogie et de la microstructure de la zone de contact entre

différentes pâtes de ciment Portland (rapports E/C = 0,50 et 0,65) et des morceaux de verre plats et lisses.

Selon un résumé de leurs travaux, fait par MASO [1980], on retrouverait au contact de la roche une mince pellicule constituée de deux couches appelées «le film duplex» (Fig. 2.1).

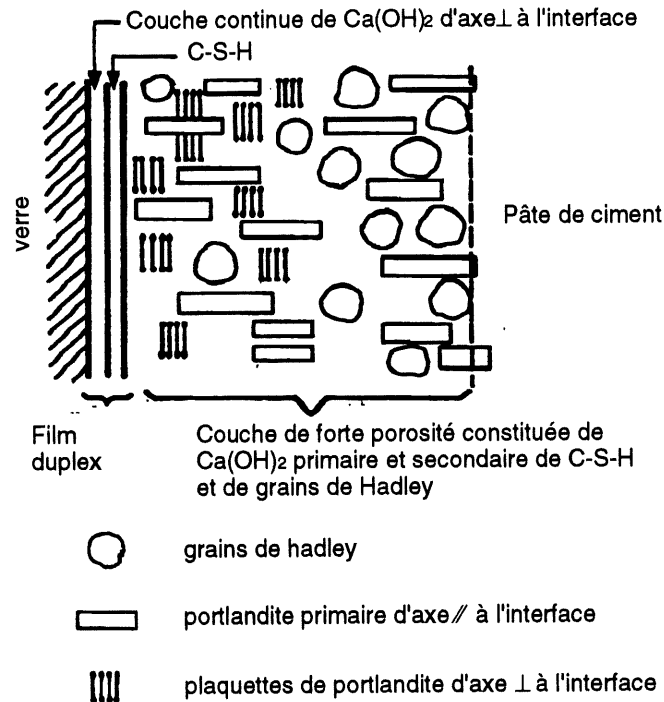


Figure 2.1 - Modèle de BARNES et coll. [1978]
(d'après [MASO, 1980])

La première couche au contact de la roche serait composée de cristaux de portlandite (CH) de préférence orientés avec leur axe (001) perpendiculaire à la surface du granulat alors que la deuxième couche est composée de silicate de calcium hydraté (C-S-H) sous forme de fines fibres. Derrière ce film continu, évalué entre 1 et 1,5 μm d'épaisseur, on retrouverait une zone de plus forte porosité comportant de gros cristaux de CH avec leur axe (001) parallèle à la surface du granulat. Les espaces entre ces gros cristaux de CH seraient partiellement remplis par du C-S-H et par de petits cristaux de CH, avec leur axe (001) perpendiculaire à la surface du granulat. Finalement, cette zone contiendrait une forte concentration de grains de Hadley (coquille de C-S-H où l'intérieur est soit vide, soit partiellement rempli avec des grains de ciment anhydres ou des composés hydratés), découverts par D.W. HADLEY en 1972.

À la suite des recherches de BARNES et coll. [1978; 1979], plusieurs autres travaux furent entrepris et de nombreux désaccords ont surgi à propos de la minéralogie et de la microstructure de

la zone de transition roche/pâte de ciment Portland ordinaire. En 1980, MASO prétend que cette zone contiendrait, en plus des observations mentionnées, une forte concentration d'ettringite (AFt). En fait, c'est GRANDET et coll.[1970] qui, par des analyses de diffraction aux rayons X sur un échantillon de pâte de ciment durci (CPA 55, E/C = 0,39) ayant été mise en contact avec un morceau de verre, puis soumise à des abrasions successives, ont trouvé qu'il y avait plus d'AFt et de CH à l'interface que dans le reste de la pâte de ciment durci (Fig. 2.2).

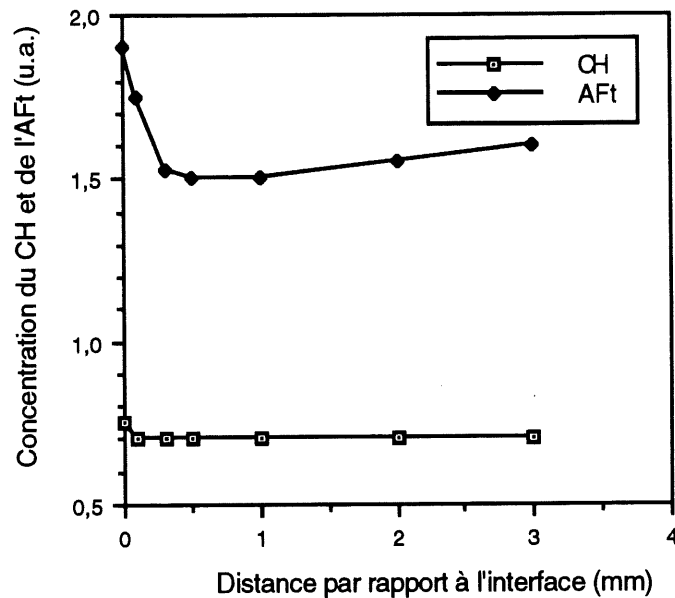


Figure 2.2 - Variation de la concentration de l'AFt et du CH au contact d'un morceau de verre (d'après [GRANDET et coll., 1970])

Selon la représentation schématique générale de la zone de transition par OLLIVIER et GRANDET [1982a], le «film duplex» ne serait pas continu à l'interface (Fig. 2.3). Il y aurait plutôt de gros cristaux de CH orientés de façon préférentielle avec l'axe (001) perpendiculaire à l'interface et qui croîtraient, les uns adossés aux autres, vers l'intérieur de la pâte. De plus, il y aurait de petits cristaux d'ettringite (AFt) et du C-S-H enchevêtrés entre les gros cristaux de CH. Pour sa part, ZIMBELMAN [1985], décrit la présence d'une couche, d'environ 3 μm d'épaisseur, composée de petits grains de CH de préférence orientés avec leur axe (001) parallèle à l'interface et de quelques cristaux d'ettringite accolés contre la surface de contact (Fig. 2.4). Derrière cette couche, on retrouverait une zone poreuse (environ 50%) composée de gros cristaux de CH, avec leur axe (001) parallèle à l'interface et enchevêtrés de petits cristaux de CH, d'ettringite et de C-S-H. Finalement, en 1985, MONTEIRO présente la zone de transition de la même façon que OLLIVIER et GRANDET [1982a]. Toutefois, dans son modèle, on ne retrouve pas d'orientation préférentielle et de croissance en épitaxie des cristaux de CH vers l'intérieur de la pâte (Fig. 2.5).

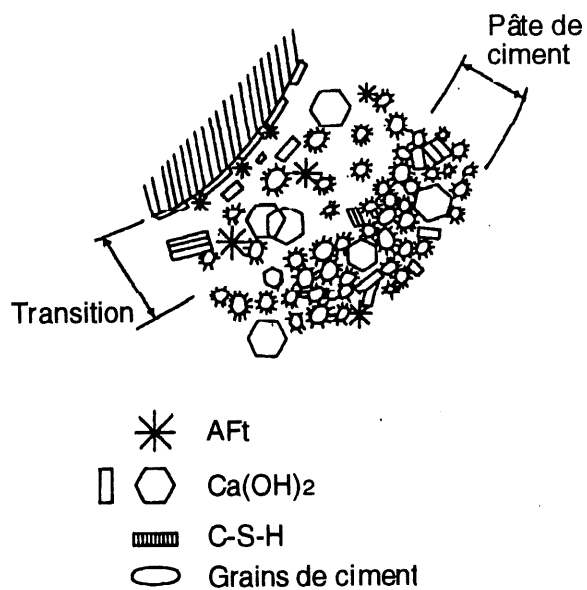
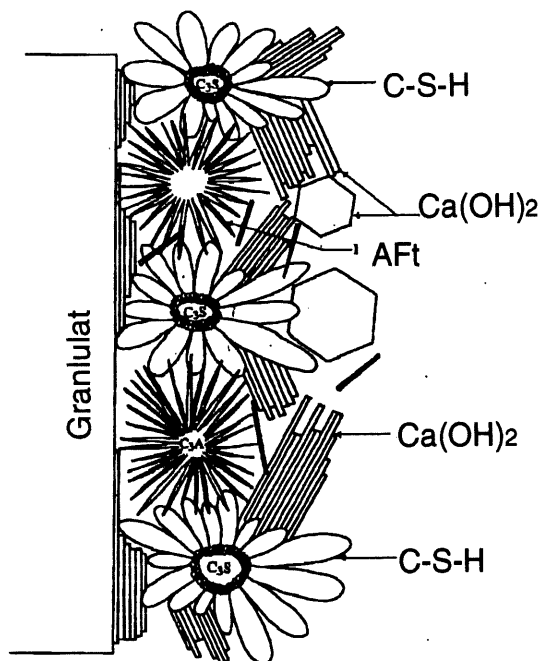


Figure 2.3 Modèle de OLLIVIER et GRANDET [1982a]

Figure 2.5 Modèle de MONTEIRO [1985]

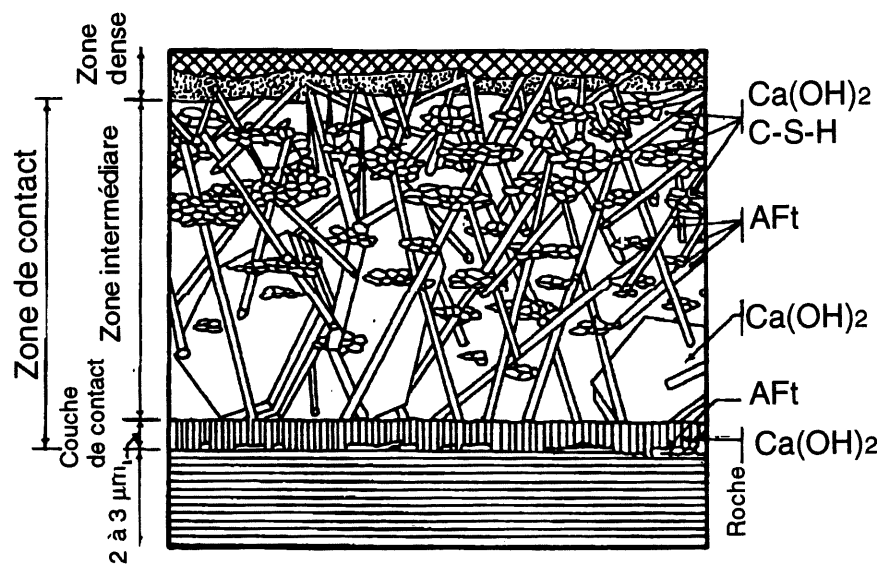


Figure 2.4 Modèle de ZIMBELMAN [1985]

La majorité des autres travaux que l'on retrouve dans la documentation présente la zone de transition par l'un ou l'autre de ces modèles. Il n'y a donc pas un parfait consensus sur la micro-structure et la composition minéralogique de la zone de transition roche/pâte de ciment Portland ordinaire. Cependant, deux points essentiels font l'unanimité : la zone de transition serait riche en CH et aurait possiblement une forte porosité.

2.3 Processus responsables de la formation de la zone de transition

En 1980, MASO a été le premier à émettre une hypothèse sur le mécanisme de formation de la zone de transition roche/pâte de ciment durci. Il explique la formation de cette zone par la présence d'un film d'eau à la surface de la roche, qui empêcherait les grains de ciment anhydres de venir parfaitement en contact avec celle-ci. Cela aurait pour effet de produire une plus forte porosité à cet endroit et de créer un rapport E/C plus élevé que celui trouvé dans le reste de la pâte. Étant donné cette forte quantité d'eau présente près du contact et que celle-ci possède moins d'ions en solution que celle dans le reste de la pâte au début de l'hydratation du ciment (Fig. 2.6), ce différentiel de concentration produirait une diffusion ou une migration des ions les plus mobiles (Ca^{2+} , Al^{3+} et SO_4^{2-}) vers l'interface de la roche et favoriserait, à cet endroit, la croissance de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$).

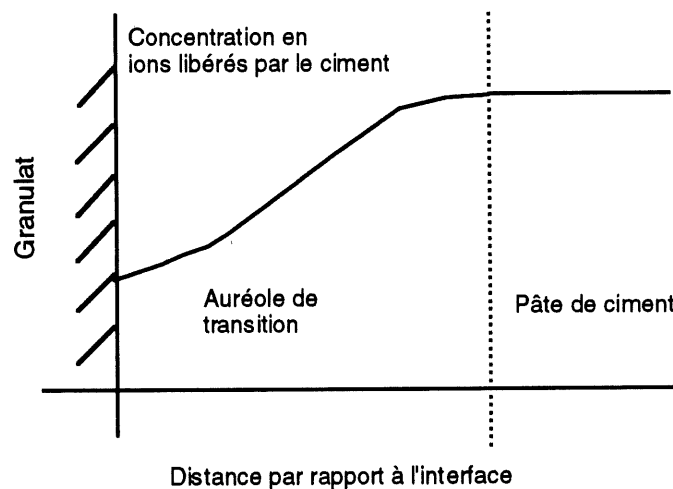


Figure 2.6 - Représentation des concentrations ioniques près du contact de la roche (d'après [MASO, 1980])

Cette hypothèse de dissolution, de germination et de croissance des minéraux constitués des ions les plus mobiles a aussi été suggérée par d'autres chercheurs [OLLIVIER, 1981; OLLIVIER et GRANDET, 1982a; MONTEIRO et METHA, 1985; MONTEIRO et coll., 1985 ; ZIMBELMAN, 1987;

METHA et MONTEIRO, 1988]. Cependant, à notre avis, seul OLLIVIER [1981], à l'aide d'une addition de 6% (en poids) de gypse broyé à un ciment Portland ordinaire (CPA 55, E/C = 0,50), a pu démontrer ce phénomène. En utilisant la DRX sur des pâtes de ciment durci, ses résultats ont indiqué que l'intensité relative de la raie du gypse, pouvant représenter semi-quantitativement sa concentration, était plus élevée au contact de la roche que dans le reste de la pâte. Selon lui, le fait que la sursaturation se produise d'abord sur le granulat, c'est-à-dire à l'endroit où la quantité d'eau est la plus élevée, indiquerait clairement la présence d'un flux ionique intense.

À notre connaissance, il n'existe pas d'autre modèle qui explique, en détails, tout le mécanisme de formation de la zone de transition, comme proposé par MASO [1980]. Cependant, YUAN et GUO [1987] expliquent la formation du «film duplex» par un processus hétérogène de nucléation. Ainsi, lors de la formation de la zone de transition, la solution près de l'interface serait sursaturée en éléments chimiques provenant de l'hydratation du ciment. Selon des lois de thermodynamique complexes, les premiers cristaux de CH à se former seraient plus enclins à germer à la surface de la roche que dans la pâte et, de plus, les C-S-H auraient la possibilité de croître facilement sur ces germes de CH, déjà formés. D'après un résumé de STRUBLE [1988], cette hypothèse serait confirmée par des résultats antérieurs obtenus par YUAN et ODLER [1987]. À l'aide d'analyses à la microsonde par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) sur des pâtes de C₃S moulées sur du marbre, ils trouvèrent que le rapport CaO/SiO₂ était plus élevé à l'interface et diminuait jusqu'à une valeur constante, aux environs de 100 à 120 µm (Fig. 2.7). Selon ces résultats, il y aurait eu une migration des ions Ca²⁺ et OH⁻, de la pâte vers l'interface, conformément aux lois de thermodynamique.

Le mécanisme qui provoquerait la plus forte porosité au contact de la roche est contesté par certains chercheurs. ZIMBELMAN [1987] appuie l'idée de la présence d'un film d'eau à la surface de la roche, mais croit qu'il y aurait la présence d'un autre film d'eau à la surface des grains de ciment anhydres (Fig. 2.8). Selon lui, chaque film d'eau aurait environ 10 µm d'épaisseur et la distance totale séparant les grains de ciment anhydres du contact de la roche serait d'environ 20 µm d'épaisseur.

D'autres chercheurs attribuent la porosité de la zone de transition, en début d'hydratation du ciment, à d'autres phénomènes que celui du film d'eau. DIAMOND [1986, 1987] pense que la plus forte porosité de la zone de transition proviendrait du fait que la pâte de ciment est ordinairement flocculeuse et consiste en une multitude de floccs de plusieurs centaines de micromètres, qui, par des

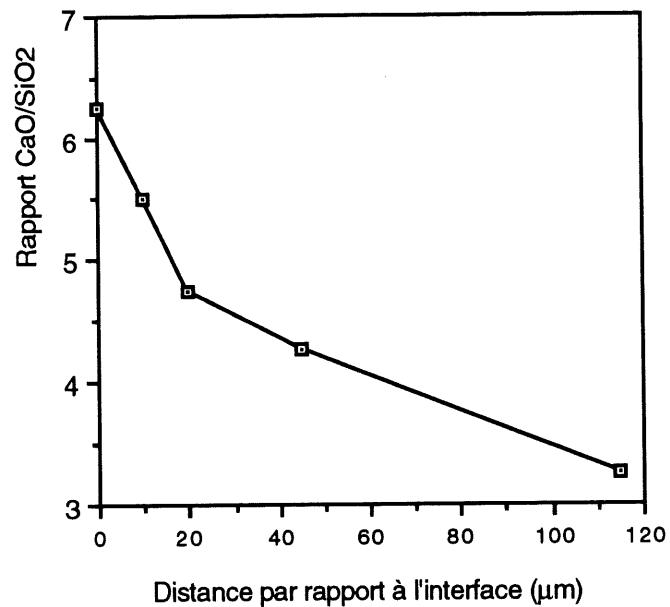


Figure 2.7 - Variation du rapport CaO/SiO_2 près de l'interface (d'après [YUAN ET ODLER, 1987])

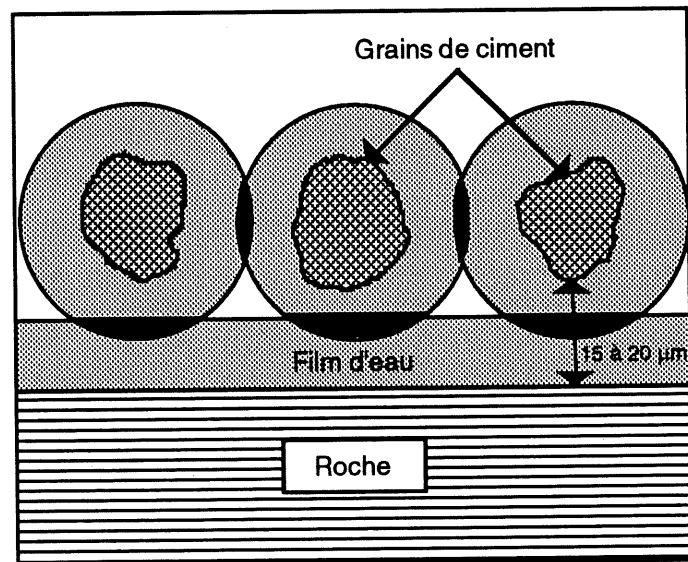


Figure 2.8 - Représentation du film d'eau à l'interface (d'après [ZIMBELMAN, 1987])

forces de Van der Waals, se mettraient en contact les uns aux autres. En conséquence, les grains de ciment viendraient se presser faiblement contre le granulat, laissant de grands vides entre les floccs, entre les grains d'un même flocc et entre les granulats et les floccs, ce qui aurait pour effet de laisser

de larges espaces vides au contact, laissant une libre croissance au CH dans cette région (Fig. 2.9). De même, certains chercheurs [OLLIVIER 1981; MONTEIRO et METHA, 1986; METHA et MONTEIRO, 1988; SCRIVENER et coll., 1988b] attribuent la formation de cette plus forte porosité à un effet de paroi entre le contact de la roche et les grains de ciment, c'est-à-dire que la porosité présente au contact entre une surface plane et des grains fins serait toujours plus élevée que celle trouvée entre les grains. De plus, puisque la paroi empêcherait un libre arrangement des grains à son contact, on retrouverait une structure plus lâche entre les grains qui engendrerait ainsi une plus grande porosité près du contact (Fig. 2.10).

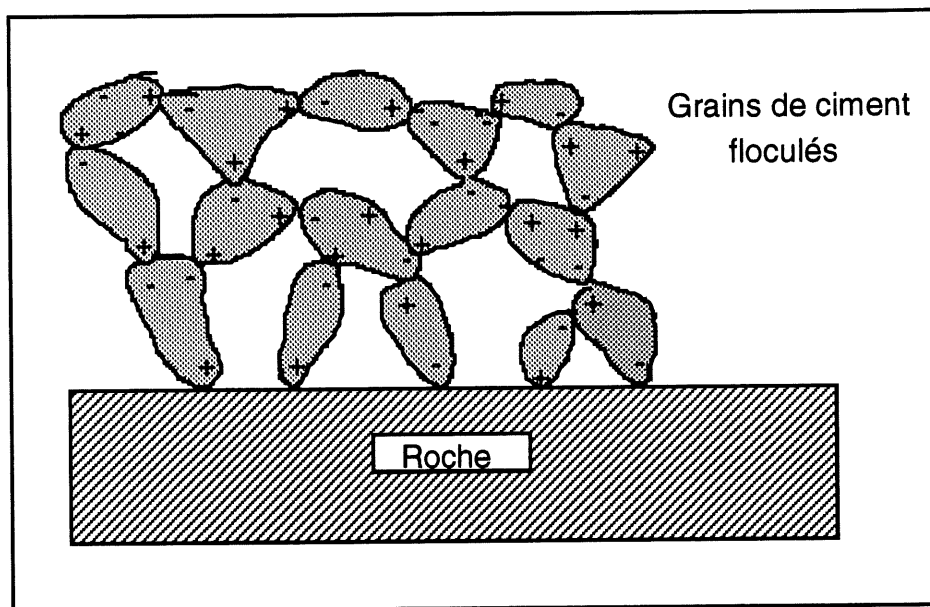


Figure 2.9 - Représentation de la flocculation des grains de ciment au contact de la roche

Il semble donc, comme dans le cas de la représentation schématique de la zone de transition, qu'il n'y ait pas un parfait consensus sur les mécanismes de formation de cette zone. Malgré l'hypothèse que la formation du film duplex serait peut-être produite par une nucléation hétérogène, basée sur un processus de thermodynamique complexe, il semble que la formation de la zone de transition soit due, en partie, à un phénomène de migration des ions les plus mobiles causée par un différentiel de concentration ionique entre une zone de forte porosité à l'interface et le reste de la pâte. Cependant, le mécanisme qui serait responsable de cette plus forte porosité, en début d'hydratation, semble être encore mal connu.

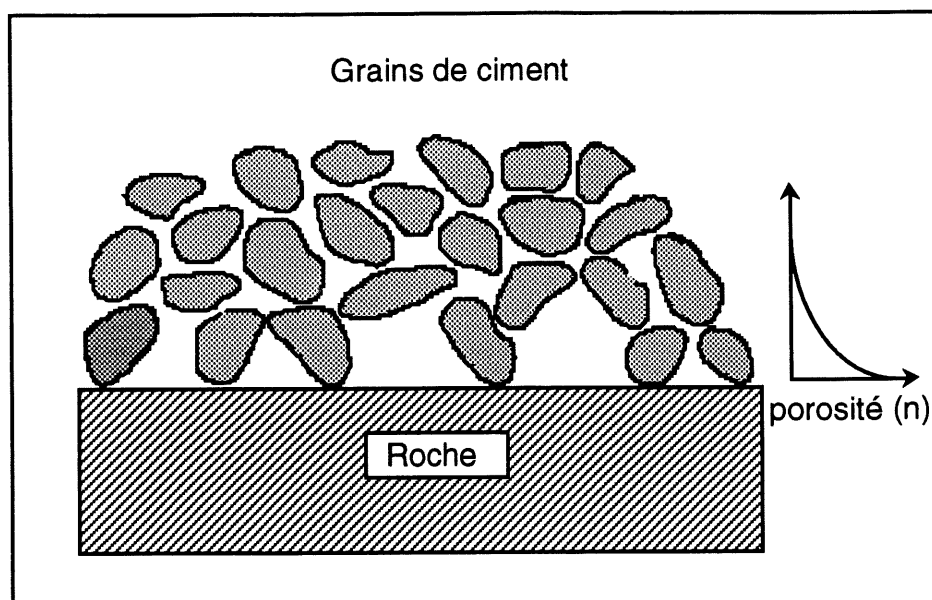


Figure 2.10 - Représentation de l'arrangement des grains par l'effet de paroi

2.4 Facteurs qui affectent la formation de la zone de transition

À l'intérieur de la revue de la documentation, nous avons essayé de délimiter les facteurs qui peuvent affecter la formation de la zone de transition. Les principaux facteurs retenus sont :

- le type de ciment;
- le rapport eau/ciment;
- la finesse du ciment;
- les ajouts minéraux et les adjuvants (fumée de silice et superplastifiant);
- le type de roche (réactive et non réactive à la pâte de ciment).

2.4.1 Rôle du type de ciment

Selon les travaux de BARNES et coll. [1978], la zone de transition roche/pâte de ciment aurait sensiblement la même minéralogie et la même microstructure pour tous les types de ciment Portland qu'ils ont utilisés (Tableau 2.1). ODLER et ZURZ [1987] concluent dans le même sens avec l'utilisation de trois différents types de pâtes de ciment Portland (ordinaire ($C_3A = 10\%$ et $C_4AF = 7\%$), résistant aux sulfates ($C_3A = 0,4\%$ et $C_4AF = 13\%$) et un ciment blanc ($C_3A = 12\%$ et $Fe_2O_3 = 0,3\%$)).

TABLEAU 2.1 - CARACTÉRISTIQUES DES CIMENTS UTILISÉS PAR BARNES et coll.[1978]

	n° 1 Type I	n° 2 Type I	n° 3 Type IS*	n° 4 Type V
% CaO	62,9	66,1	64,6	65,5
% SiO ₂	20,8	20,9	21,2	22,7
% Al ₂ O ₃	5,4	5,0	5,4	3,5
% Fe ₂ O ₃	3,0	2,5	2,8	2,8
% MgO	2,8	1,2	3,5	1,2
% TiO ₂	0,2	0,3	0,0	0,3
% SO ₃	3,0	3,0	2,4	2,1
% K ₂ O	0,81	0,41	0,08	0,21
% Na ₂ O	0,16	0,04	0,03	0,23
% Perte au feu	0,81	0,65	0,04	1,32
Finesse Blaine	3510	3670	5700	4090

Cependant, selon les travaux de doctorat de OLLIVIER [1981], la composition chimique des ciments aurait un impact direct sur la minéralogie et la microstructure de la zone de transition. En se basant principalement sur une technique d'analyse utilisant la diffraction aux rayons X sur différentes pâtes de ciment durci [GRANDET et OLLIVIER, 1980b] (présentée au chapitre 3.2.2), ayant été mises en contact avec la roche, puis abrasées par petites tranches de quelques microns, il conclut que les conditions d'hydratation du C₃A et du C₃S seraient responsables de la minéralogie et de la microstructure de la zone de transition. En résumé, si la réaction de l'hydratation du ciment est suffisamment contrôlée par les sulfates, provenant de la dissolution du gypse, on retrouverait au voisinage de la roche de l'ettringite (AFt) et de la portlandite (CH), dont la concentration et l'orientation dépendent des possibilités de migration des ions Ca²⁺ dans la pâte de ciment. Le CH sera en forte concentration si la teneur en eau de gâchage et le temps du début de prise sont élevés (Fig. 2.3).

Dans le cas où le C₃A est mal contrôlé par les sulfates, c'est-à-dire que la quantité d'ions sulfate serait très faible ou la quantité d'eau de gâchage serait importante, d'aluminates du type C₄AH_x(1/2CO₂) se formeront en abondance au voisinage immédiat de la surface rocheuse et la portlandite aura peu de place pour se développer et s'orienter de façon préférentielle à l'interface (Fig. 2.11) [OLLIVIER et GRANDET, 1982a].

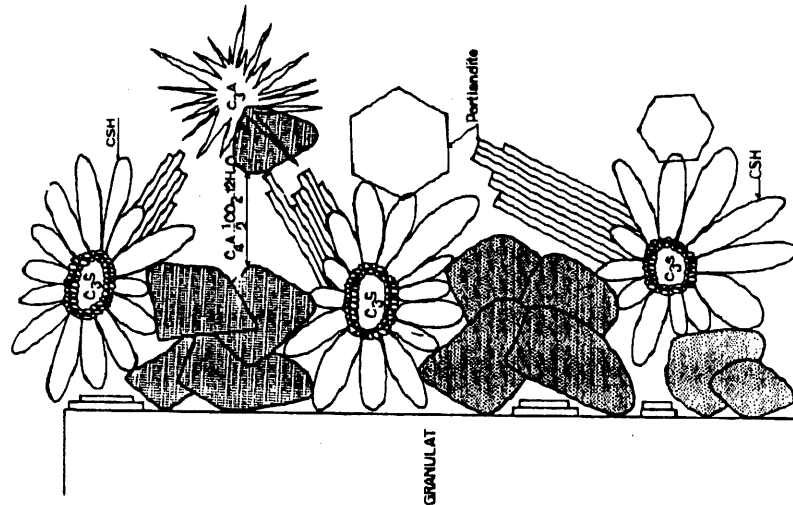


Figure 2.11 - Représentation de la zone de transition quand le C_3A est mal contrôlé par les sulfates (d'après [OLLIVIER et GRANDET, 1982a])

Même si l'on retrouve quelques divergences d'opinion sur le rôle du type de ciment sur la minéralogie et la microstructure de la zone de transition, il serait illogique de croire que la composition chimique du ciment ne contrôle pas celles-ci.

2.4.2 Rôle du rapport eau/ciment (E/C)

L'influence du rapport eau/ciment (E/C) sur la minéralogie et la microstructure de la zone de transition est, contrairement à ce que l'on aurait pu croire, peu décrite dans la documentation. Selon les travaux de ZIMBELMAN [1985], à l'aide de la microscopie électronique à balayage, l'accroissement du rapport E/C (0,35 à 0,50) augmente la porosité et l'épaisseur de la zone de transition. Cependant, aucune mesure n'est présentée pour confirmer ses analyses.

À notre connaissance, seuls les travaux de OLLIVIER [1981] et GRANDET et OLLIVIER [1980a], à partir de la technique de diffraction aux rayons X sur des pâtes de ciment durci, présentent des mesures qualitatives et semi-quantitatives des effets du rapport E/C sur la minéralogie et la microstructure de la zone de transition. Selon eux, l'abaissement du rapport E/C aurait pour effet de diminuer l'orientation des cristaux de CH à l'interface et de diminuer la limite d'orientation de ceux-ci, vers l'intérieur de la pâte (Fig. 2.12). Cependant, lorsque la quantité d'eau de gâchage serait trop élevée, il y aurait aussi une baisse de l'orientation préférentielle, mais non de la limite d'orientation.

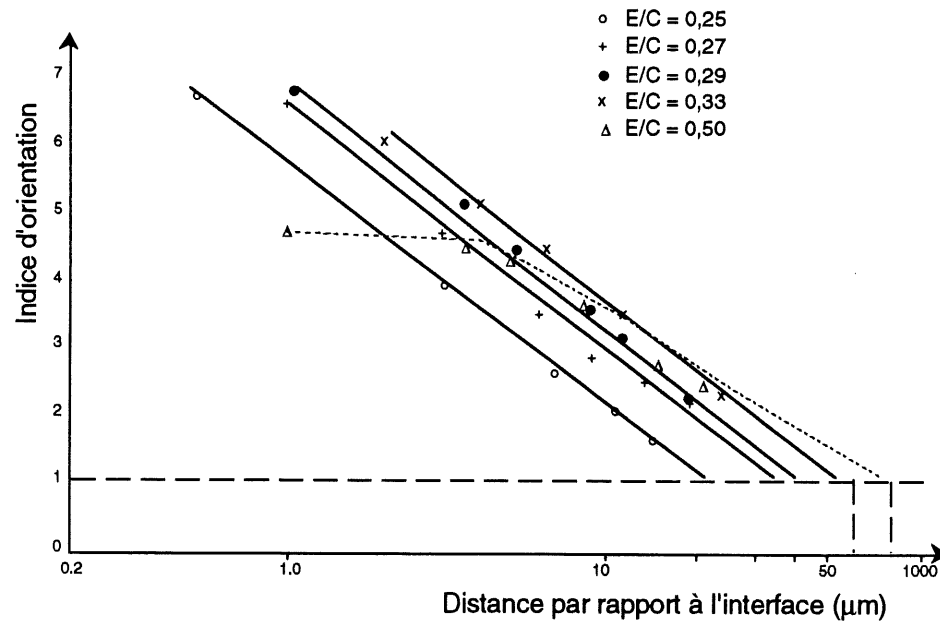


Figure 2.12 - Effet du rapport E/C sur l'orientation préférentielle des cristaux de CH à l'interface (d'après [OLLIVIER, 1981])

OLLIVIER [1981] explique ces phénomènes par le fait que la pâte à faible rapport E/C (0,29) posséderait une structure dense, qui défavoriserait la migration des ions Ca^{2+} vers l'interface. Il en résulterait ainsi une croissance et une orientation plus faibles des cristaux de CH au contact de la roche. De plus, étant donné la faible quantité d'eau dans la pâte, le C_3A serait bien contrôlé par les sulfates, ce qui aurait pour effet de favoriser la croissance radiale d'ettringite à partir du C_3A , ainsi qu'au voisinage de la roche. Étant donné que l'ettringite, en début d'hydratation, apparaîtrait plus rapidement que la portlandite, il y aurait peu de place pour la germination des cristaux de CH et il y aurait une compétition de croissance entre ces deux minéraux au contact de la roche.

De plus, selon OLLIVIER [1981], lorsque le rapport E/C augmente, la densité de la pâte diminue, ce qui aurait pour effet d'augmenter les possibilités que les ions Ca^{2+} puissent migrer plus facilement à l'intérieur de la pâte. Cette migration plus intensive permettrait la croissance de nouveaux germes de CH et, d'autre part, la croissance des germes existants vers l'intérieur de la pâte, ce qui résulterait en un accroissement de l'indice d'orientation sur la surface de contact, de même qu'à une augmentation de la limite d'orientation.

Dans le cas où le rapport E/C augmente à près de 0,50, le blocage du C_3A deviendrait mal contrôlé par les ions sulfate libérés par le gypse. Cela aurait pour effet de produire la formation d'aluminates hydratés dans la zone de transition qui diminuerait les sites de germination des cristaux de CH et, ainsi, leur orientation préférentielle. De plus, étant donné que les aluminates

hydratés se concentreraient principalement près de l'interface, la limite d'orientation des CH ne serait pas affectée.

Il semble donc, selon les informations dont on dispose, que le rapport E/C de la pâte joue un rôle important sur la composition minéralogique et microstructurale de la zone de transition. De plus, si la limite d'orientation des cristaux de CH représente l'épaisseur de la zone de transition, celle-ci augmenterait avec la quantité d'eau de gâchage.

2.4.3 Rôle de la finesse du ciment

Il existe très peu d'information sur le rôle de la finesse du ciment sur la formation de la zone de transition. À notre connaissance, seul OLLIVIER [1981] a travaillé sur ce sujet. Selon ses résultats obtenus à partir d'analyse de diffraction aux rayons X sur des pâtes de ciment Portland ordinaire âgées de 24 heures (CPA 55, rapport E/C = 0,29), l'augmentation de la finesse du ciment aurait pour effet de diminuer l'orientation préférentielle des cristaux de CH au contact de la roche, de même que la limite de cette orientation (Fig. 2.13).

OLLIVIER [1981] explique ce comportement par le fait que l'augmentation de la finesse d'un ciment, par le rebroyage, réduirait le temps de prise qui provoquerait un raidissement plus rapide de la pâte. Cela aurait pour effet de diminuer la possibilité de migration des ions Ca^{2+} vers la zone de contact et défavoriserait la croissance des cristaux de CH dans cette zone. De plus, selon lui, à partir d'une étude semi-quantitative par diffraction aux rayons X, des variations de concentration des cristaux de C_3S d'une pâte, âgée de 24 heures, au contact de la roche (Fig. 2.14), l'augmentation de la finesse du ciment aurait pour effet de créer un arrangement plus uniforme des grains de ciment à l'interface. En fait, il y aurait diminution de l'effet de paroi sur la pâte de ciment.

Il semble donc que l'augmentation de la finesse du ciment aurait pour effet de diminuer l'indice d'orientation des cristaux de CH, de même que la limite de cette orientation. Ainsi, si cette limite d'orientation représente l'épaisseur de la zone de transition, celle-ci diminuerait avec l'augmentation de la finesse du ciment.

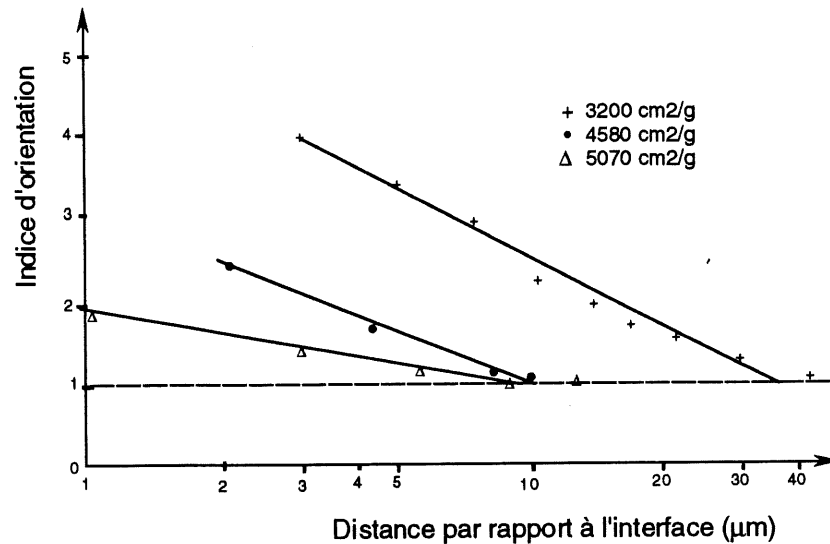


Figure 2.13 - Effet de la finesse du ciment sur l'orientation préférentielle des cristaux de CH (d'après [OLLIVIER, 1981])

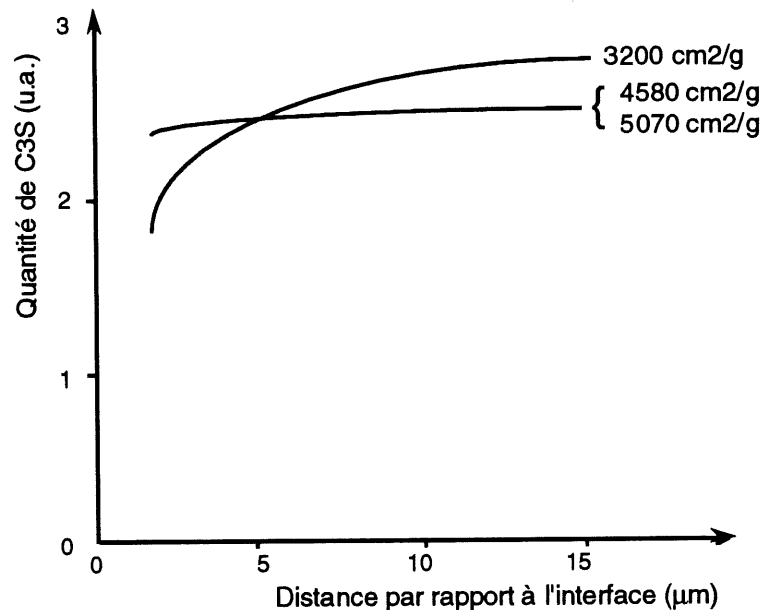


Figure 2.14 - Influence de la finesse du ciment sur la répartition du C_3S dans la zone de transition (d'après [OLLIVIER, 1981])

2.4.4 Rôle de la fumée de silice (F.S.)

La fumée de silice est un matériau pouzzolanique d'une extrême finesse (la taille moyenne des particules de silice est d'environ $0,20 \mu m$), qui permet de réduire la ségrégation et la sédimentation du coulis et de fixer en grande partie la chaux hydratée libérée par l'hydratation des grains de ciment sous la forme plus stable de silicate de chaux hydraté [PARIZEAU, 1985]. On obtient aussi des gains de résistance mécanique, une amélioration de l'injectabilité dans les fines fissures et, enfin, une exsudation pratiquement nulle [PAILLÈRE et coll., 1986].

L'addition de fumée de silice jouerait un double rôle dans la zone de transition [ODLER et ZURZ, 1988; OLLIVIER, 1986; CARLES-GIBERGUES et coll., 1982] : premièrement, elle aurait un effet «filler» qui diminuerait la porosité à l'interface et, deuxièmement, elle provoquerait des activités de type pouzzolanique qui, après 7 jours, entraîneraient la fixation des CH en C-S-H. Ce double rôle aurait pour conséquence de diminuer la zone de transition et même de la détruire.

OLLIVIER [1986] présente des résultats relatifs à l'utilisation de deux types de fumée de silice (Tableau 2.2), dosées à 10% (en poids), dans une pâte de ciment Portland ordinaire (CPA 55, rapport E/C = 0,40) (Tableau 2.3). Selon les analyses de diffraction aux rayons X sur des pâtes de ciment durci âgées de 7 jours, l'orientation des cristaux de CH diminuerait à l'interface, de même que la limite d'orientation de ceux-ci (Fig. 2.15).

Tableau 2.2 - CARACTÉRISTIQUES DU CIMENT CPA 55 ET DES FUMÉES DE SILICE UTILISÉES PAR OLLIVIER [1986] (exprimées en %)

	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Cl ⁻	C	Perte au feu	Finesse (m ² /kg)
Ciment	21,4	0,04	1,4	5,3	64,0	-	0,49	2,3	2,98	-	-	1,02	320
Silice n° 1	93,4	0,4	1,9	0,8	0,3	-	1,3	0,9	0,7	0,2	0,1	3,9	19,000
Silice n° 2	81	0,5	2,5	0,8	0,1	0,1	3	1,5	0,4	-	5	10,2	23,000

Ollivier [1986] explique ce phénomène par le fait que la fumée de silice diminuerait la porosité de la zone de transition par un effet de remplissage des vides intergranulaires et que celle-ci jouerait également le rôle de germe de cristallisation pour la portlandite, c'est-à-dire que les cristaux de CH croîtraient à la surface de celle-ci et d'une façon désorientée (Fig. 2.16).

Selon les travaux de Carles-Gibergues et coll. [1982], le mûrissement de la pâte contenant de la fumée de silice montrerait une légère baisse de l'orientation préférentielle des cristaux de CH au contact de la roche. Cependant, vers l'intérieur de la pâte, l'orientation deviendrait presque absente (Fig. 2.17).

Selon CARLES-GIBERGUES et coll. [1982], la réaction pouzzolanique produite par la fumée de silice provoquerait la disparition progressive de la portlandite dans la pâte et dans les parties externes de la zone de transition. Toutefois, la pellicule de cristaux de CH au contact du granulat subsisterait plus longtemps, étant donné que ces cristaux ont une de leurs faces accolée au granulat et soustraite à l'action de la fumée de silice.

L'ajout de fumée de silice semble donc favoriser la diminution de la concentration en CH au contact de la roche et aurait pour effet de diminuer leur orientation ainsi que la limite de cette orientation vers l'intérieur de la pâte. Il est donc évident que la fumée de silice modifie la composition minéralogique et la microstructure de la zone de transition.

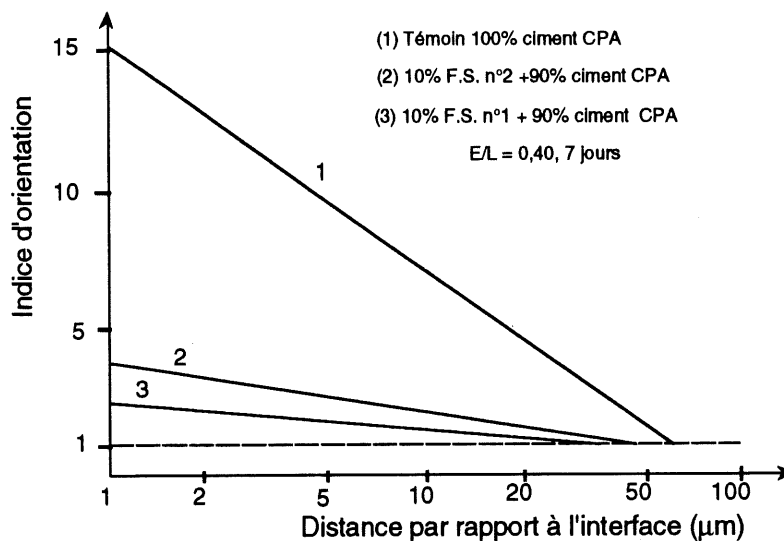


Figure 2.15 - Effet de la fumée de silice sur l'orientation des cristaux de CH à l'interface (d'après [OLLIVIER, 1986])

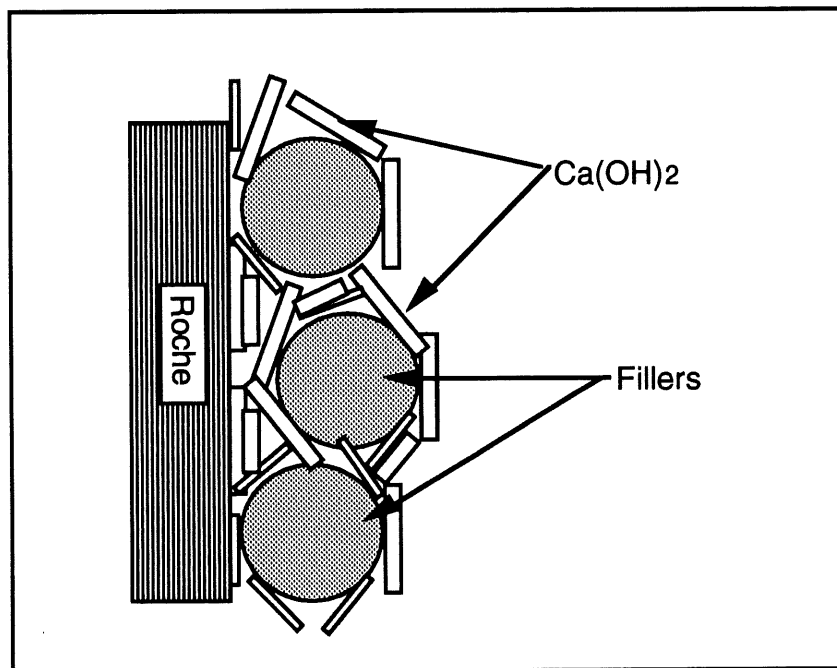


Figure 2.16 - Effet des fillers sur l'orientation des cristaux de CH (d'après [CARLES-GIBERGUES et coll., 1982])

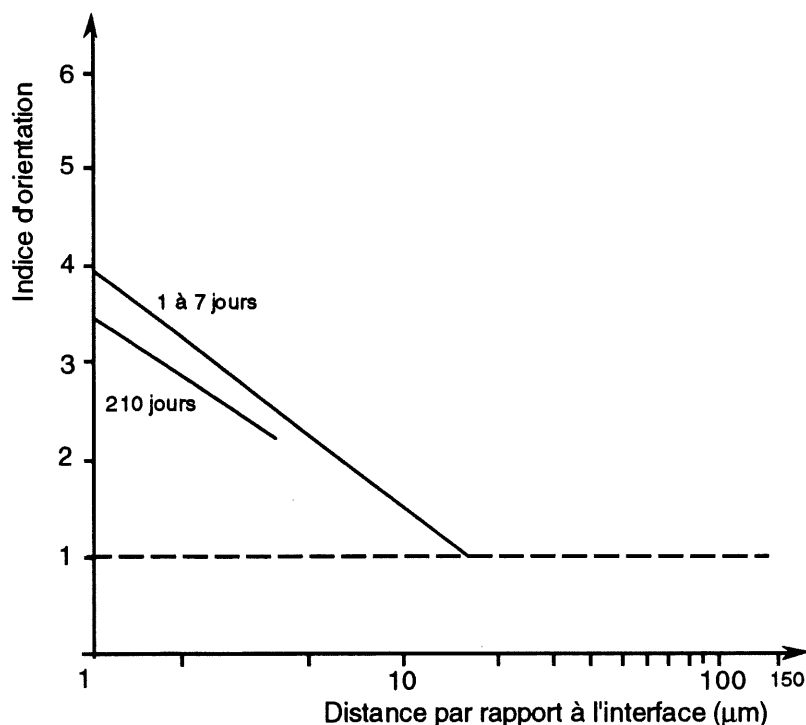


Figure 2.17 - Effet du mûrissement sur une pâte de ciment avec fumée de silice (d'après [CARLES-GIBERGUES et coll. [1982]])

2.4.5 Rôle du superplastifiant

L'utilisation des superplastifiants a comme rôle principal de diminuer la quantité d'eau dans les coulis de ciment tout en leur gardant une bonne maniabilité [AITCIN et coll., 1992]. En fait, les superplastifiants sont des super réducteurs d'eau qui détruisent l'effet des charges sur les grains de ciment et défavorisent la floculation entre eux. Il devient alors possible d'obtenir un produit maniable et injectable ayant un faible rapport eau/ciment.

Il existe très peu de documentation sur l'effet du superplastifiant dans la zone de transition roche/pâte de ciment. En fait, à notre connaissance, seuls les travaux de OLLIVIER [1986], OLLIVIER et coll. [1986] et de HANNA [1987] discutent de ces effets. Selon eux, un ajout de superplastifiant (à base de sulfonate de naphthalène) à des pâtes de ciment Portland ordinaire (CPA 55) augmenterait l'indice d'orientation des cristaux de CH, lorsque celles-ci posséderaient une maniabilité constante (Fig. 2.18). De plus, même si les rapports E/C des pâtes de ciment étudiées avaient diminué, les limites d'orientation des cristaux de CH étaient semblables.

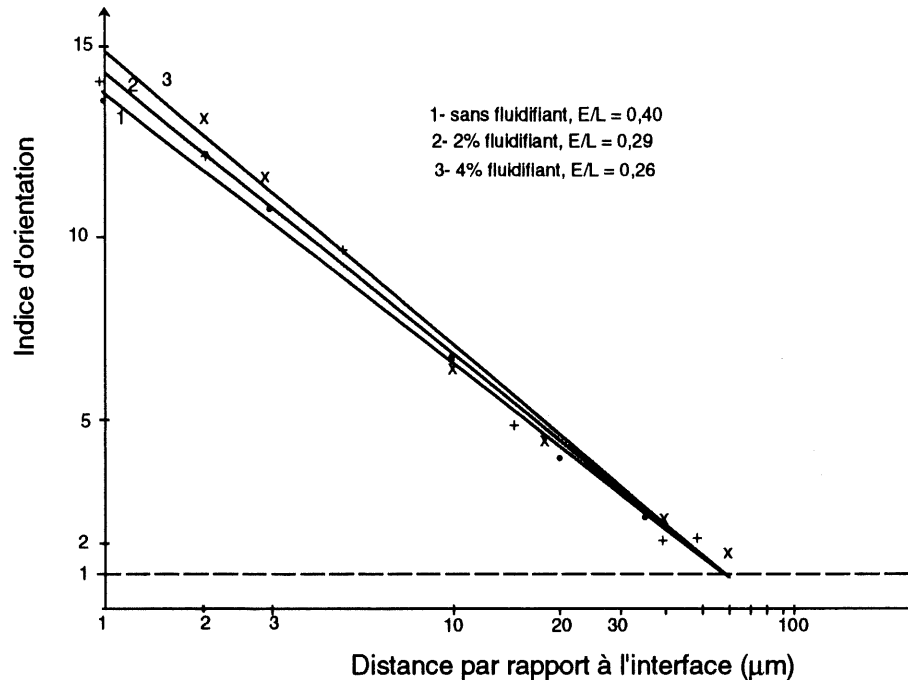


Figure 2.18 - Rôle du superplastifiant sur l'orientation préférentielle des cristaux de CH à l'interface (d'après [HANNA, 1987])

Selon HANNA [1987], même si les travaux de GRANDET et OLLIVIER [1980a] ont montré qu'en l'absence de fluidifiant l'indice d'orientation et la limite d'orientation diminuaient avec la teneur en eau de gâchage, leurs résultats pourraient être analysés de la façon suivante:

lorsque le pourcentage en fluidifiant augmente à maniabilité constante, la vitesse d'hydratation diminue. Étant donné que le développement des cristaux de CH est relié aux possibilités de diffusion des ions Ca^{2+} vers l'interface, malgré des espaces intergranulaires qui diminuent avec la teneur en eau de gâchage, les CH orientés par le granulat peuvent se développer plus facilement et, ainsi, garder les cristaux de portlandite bien orientés.

De plus, selon les résultats obtenus par HANNA [1987], à partir de mesures semi-quantitatives des intensités des raies sur les spectres de DRX, il conclut que la quantité d'ettringite augmenterait dans la zone de transition avec l'ajout de fluidifiant, alors que, dans le coeur de la pâte, il y aurait peu de modification (Fig. 2.19). Selon lui, l'accroissement de la quantité d'ettringite au voisinage de l'interface pourrait s'expliquer par une diffusion plus importante des ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} vers la roche, autorisée par l'allongement de la période dormante. Cette hypothèse selon laquelle l'ettringite se formerait par un mécanisme de passage en solution a été proposée par OLLIVIER [1981] et par MONTEIRO ET MEHTA [1985]. Il semble donc que l'ajout de superplastifiant à la pâte de ciment aurait pour effet de modifier la composition minéralogique présente dans la zone de transition, alors que l'orientation préférentielle des cristaux de CH serait augmentée ainsi que leur limite d'orientation, même si le rapport E/C diminue.

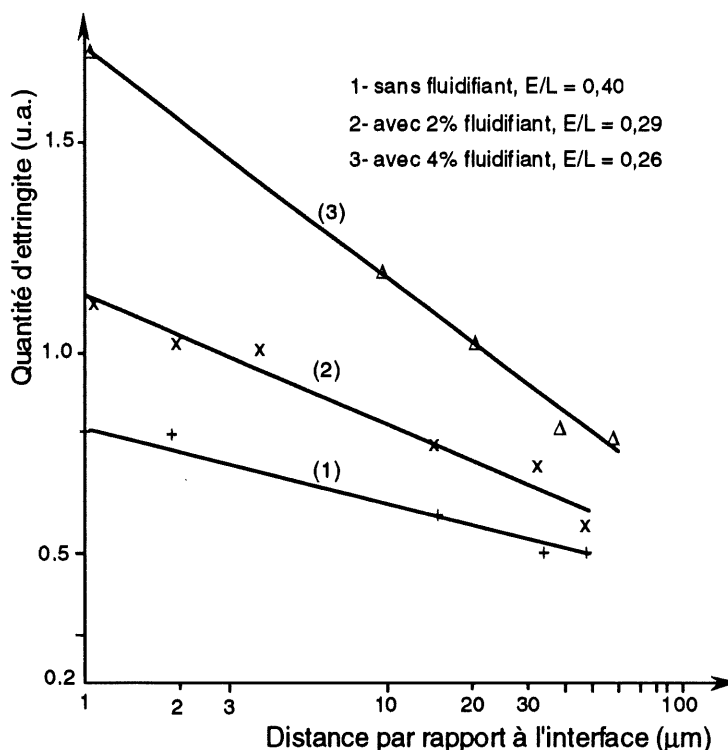


Figure 2.19 - Variation de la concentration en AFt à l'interface d'une pâte contenant du superplastifiant (d'après [HANNA, 1987])

2.4.6 Rôle du support de roche

Pendant longtemps, on a cru que les roches ne jouaient qu'un rôle passif de remplissage ou de support. BÉDARD [1981] rapporte que ce n'est qu'en 1935 que HOLDEN a remarqué la présence de réactivité chimique entre la roche et la pâte de ciment. En 1940, STANTON a, pour la première fois, identifié la réaction des alcalis avec certains granulats siliceux. Depuis ce temps, de nouveaux granulats ont été identifiés et la liste s'allonge lentement au fur et à mesure que sont identifiés les cas de réactivité.

LANGTON et ROY [1980] ont étudié l'interface entre une pâte de ciment Portland ordinaire (type 10, rapport E/C = 0,40) et une roche siliceuse réactive (opale). Selon leurs résultats obtenus par l'analyse au microscope électronique à balayage, la zone d'interface habituelle était précédée d'une autre zone contenant des éléments provenant du granulat (Fig. 2.20). Ils attribuent ce phénomène à des échanges chimiques entre la pâte et la roche, mais ils ne donnent pas d'explication sur ces mécanismes de formation.

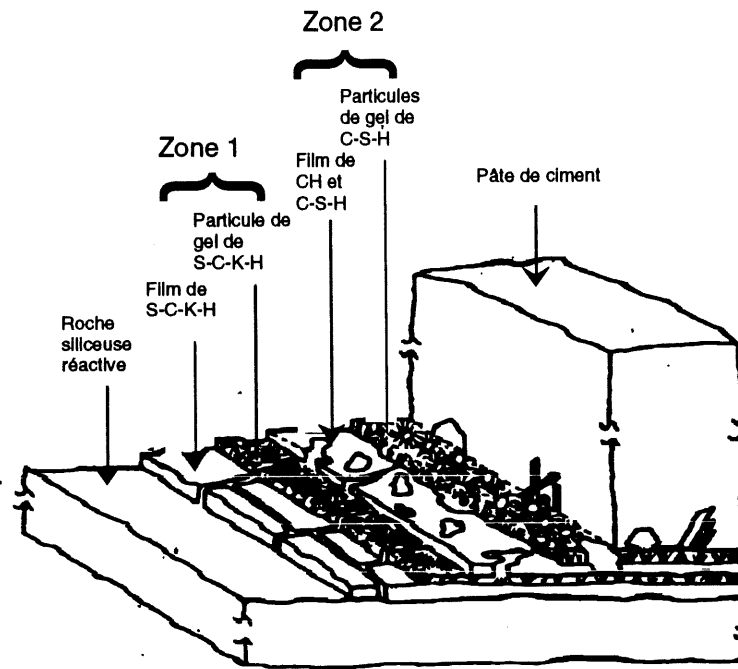


Figure 2.20 - Représentation de la zone de transition entre une pâte de ciment et une roche siliceuse réactive (d'après [LANGTON et ROY, 1980])

Selon YUAN et GUO [1987], la réactivité du support, dans le cas de l'adhésion roche/pâte de ciment, peut être parfois problématique mais parfois bénéfique. Dans le cas des roches carbonatées (calcaire, dolomite, marbre) en contact avec une pâte de ciment, les roches développeraient des surfaces de corrosion qui proviendraient de la dissolution du $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$. Ces surfaces de corrosion auraient pour effet de favoriser l'emprise de la pâte de ciment à la roche. De plus, la dissolution du $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ aurait formé des carboaluminates de calcium hydraté en remplacement de quelques grains de CH, dans la zone de transition, sans modifier pour autant la structure générale de cette zone. Ces résultats confirment ceux qu'avaient obtenus OLLIVIER et GRANDET en 1982b. Ces derniers avaient ajouté que la surface du marbre réagissait avec les carboaluminates hydratés dans la pâte pour former un faciès perturbé. Ainsi, les cristaux de CH qui vont se développer au voisinage des surfaces non coplanaires auraient une plus faible orientation préférentielle.

L'influence du type de roche et de l'état de la roche (saine ou altérée) sur le développement de la microstructure et de la minéralogie sont donc des paramètres aussi importants que le type de coulis lui-même. Une roche saine, non réactive, produirait essentiellement une microstructure et une minéralogie qui dépendront du type de coulis de ciment utilisé, mais, dans le cas où la roche

serait réactive, la microstructure et la minéralogie à l'interface seraient, en partie, une combinaison des éléments provenant de la roche et de la pâte de ciment.

2.5 Porosité et propriétés de transfert de la zone de transition

D'après la revue des connaissances présentée précédemment, la zone de transition aurait une composition minéralogique et une microstructure différentes de celles du reste de la pâte de ciment. Bien qu'il existe différents modèles qui décrivent la minéralogie et la microstructure générale de cette zone, celle-ci serait principalement caractérisée par une forte concentration en portlandite et serait probablement plus poreuse que la pâte de ciment durci.

Selon MASO [1980 et 1982], la partie poreuse de la zone de transition pourrait devenir un chemin préférentiel de migration des agents agressifs et le retrait ou les actions mécaniques extérieures pourraient développer une microfissuration, offrant à l'eau et aux agents d'altération chimique qu'elle peut véhiculer une surface d'attaque considérable. Dans le but d'étudier plus en détail la porosité ainsi que les propriétés de transfert de la zone de transition, quelques chercheurs ont entrepris des travaux et sont arrivés, dans les deux cas, à des divergences d'opinion.

2.5.1 Porosité de la zone de transition

À l'aide de la technique de l'imagerie par électrons rétrodiffusés (voir chap. 3.2) sur des échantillons composites roche/pâte de ciment et recouverts d'un film de carbone, SCRIVENER et coll.[1988a,b] concluent que la zone de transition serait plus poreuse que le reste de la pâte de ciment durci. En fait, pour différents types de support de roche et une pâte de ciment Portland ordinaire (rapport E/C = 0,50), âgée de 10 semaines, ils trouvèrent des porosités, près du contact, d'environ 4 à 6 fois plus élevées que celles trouvées dans les pâtes (Fig. 2.21).

Selon eux, cette plus forte porosité pourrait s'expliquer par le manque de matériaux anhydres près du contact de la roche. Dans le but d'étudier les effets de l'ajout de fumée de silice sur la zone de transition, ils additionnèrent 10% (en poids) de celle-ci à la pâte. Selon les résultats qu'ils ont recueillis (Fig. 2.22), les porosités mesurées au contact des supports de roche n'avaient pas été modifiées. D'après eux, étant donné que la pâte avec fumée de silice ne possédait pas de superplastifiant, la fumée de silice aurait été mal distribuée dans la pâte et potentiellement absente près des contacts.

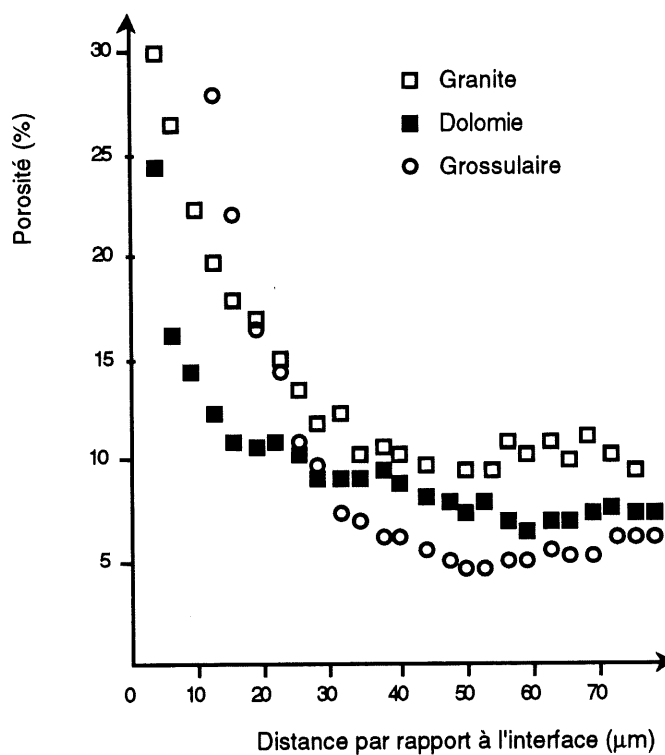


Figure 2.21 - Pourcentage de porosité à l'interface entre une pâte de ciment ordinaire et divers types de roche (d'après [SCRIVENER et coll., 1988a])

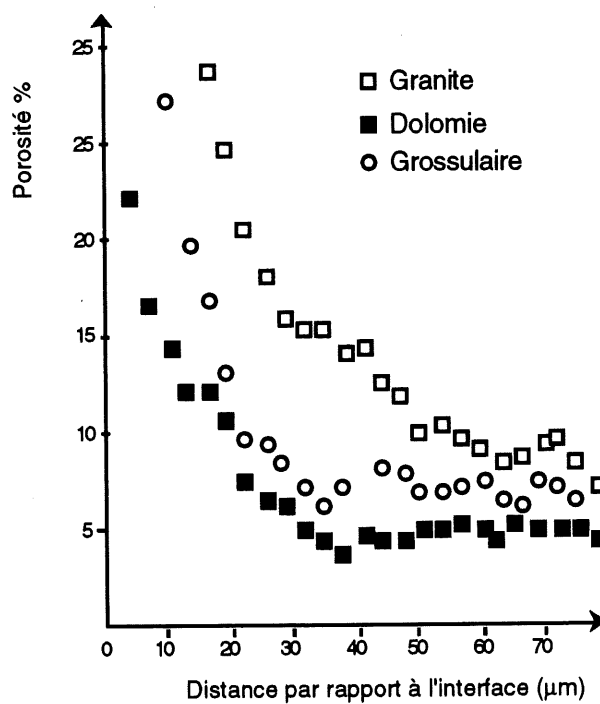


Figure 2.22 - Pourcentage de porosité à l'interface entre une pâte de ciment ordinaire avec fumée de silice et divers types de roche (d'après [SCRIVENER et coll., 1988a])

Pour vérifier cette hypothèse, SCRIVENER et coll.[1988c] ont réutilisé cette même technique d'analyse sur des échantillons de pâte et de béton constitués de ciment Portland ordinaire (rapport E/C = 0,33) additionné de 15% de fumée de silice et de 1 à 2% de superplastifiant. Selon leurs résultats présentés à la figure 2.23, l'ajout de fumée de silice aurait diminué la porosité de la zone de transition d'environ 4 fois après 24 heures d'hydratation et d'environ 2 fois après 6 mois d'hydratation. Selon eux, cela montrerait clairement le rôle de filler de la fumée de silice qui aurait pour effet de densifier la zone de transition.

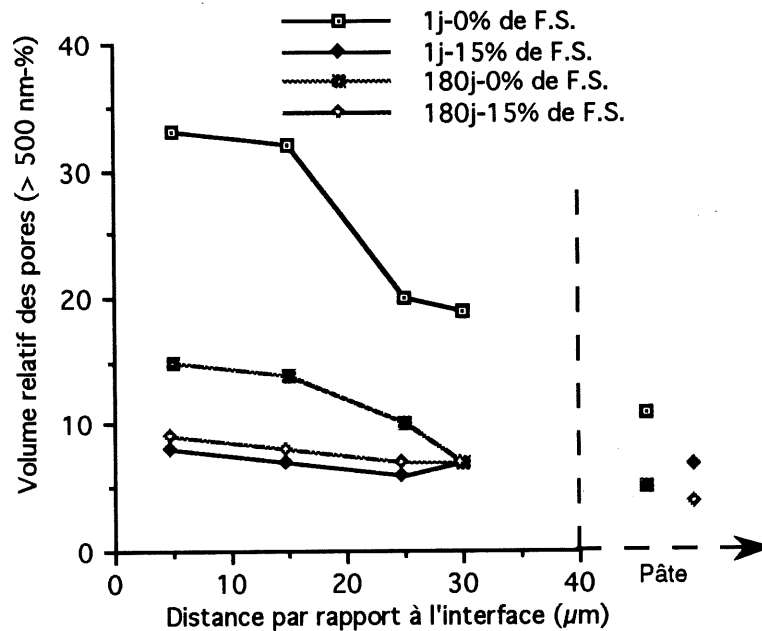


Figure 2.23 - Porosité de la zone de transition pour une pâte contenant de la fumée de silice et du superplastifiant (d'après [SCRIVENER et coll., 1988c])

TOGNON et CANGIANO [1980] ont étudié la porosité de la zone de transition à partir d'études faites au porosimètre à mercure sur des échantillons cylindriques de roche incluse dans des pâtes de mortier de ciment Portland (rapport E/C = 0,50) (Fig. 2.24). En se basant sur la distribution des pores pour chacun des matériaux et pour l'échantillon composite, ils concluent que la zone de transition serait plus poreuse que celle trouvée dans la roche et dans la pâte. Ces conclusions sont basées sur le fait que la famille de pores de gros diamètres observée pour l'échantillon composite appartiendrait à la zone de transition, car celle-ci est nécessairement absente dans le mortier et dans la roche seule (Fig. 2.25).

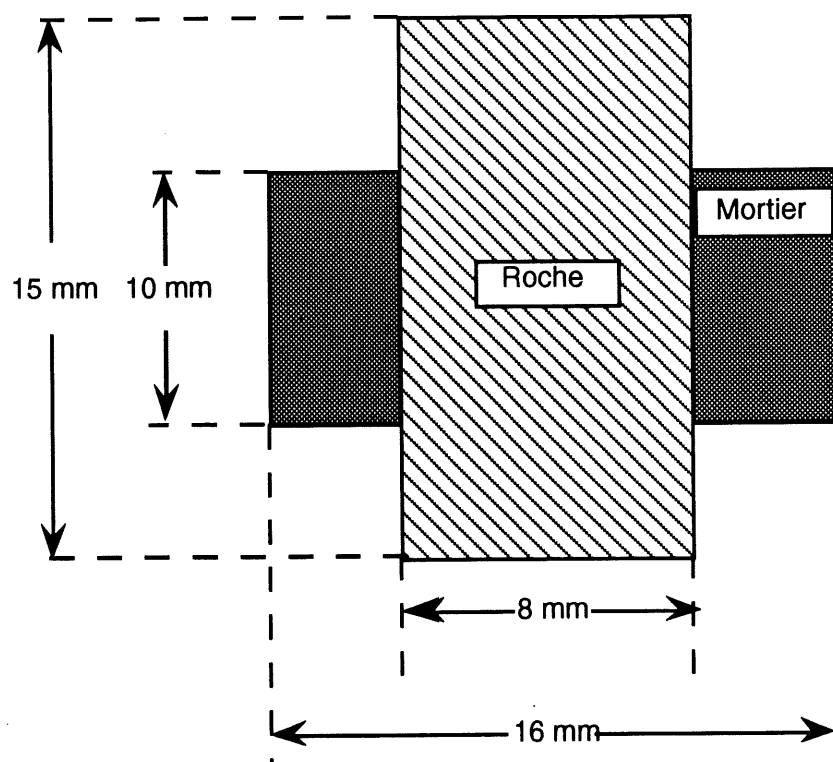


Figure 2.24 - Représentation de l'échantillon utilisé pour l'essai d'intrusion au mercure (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980])

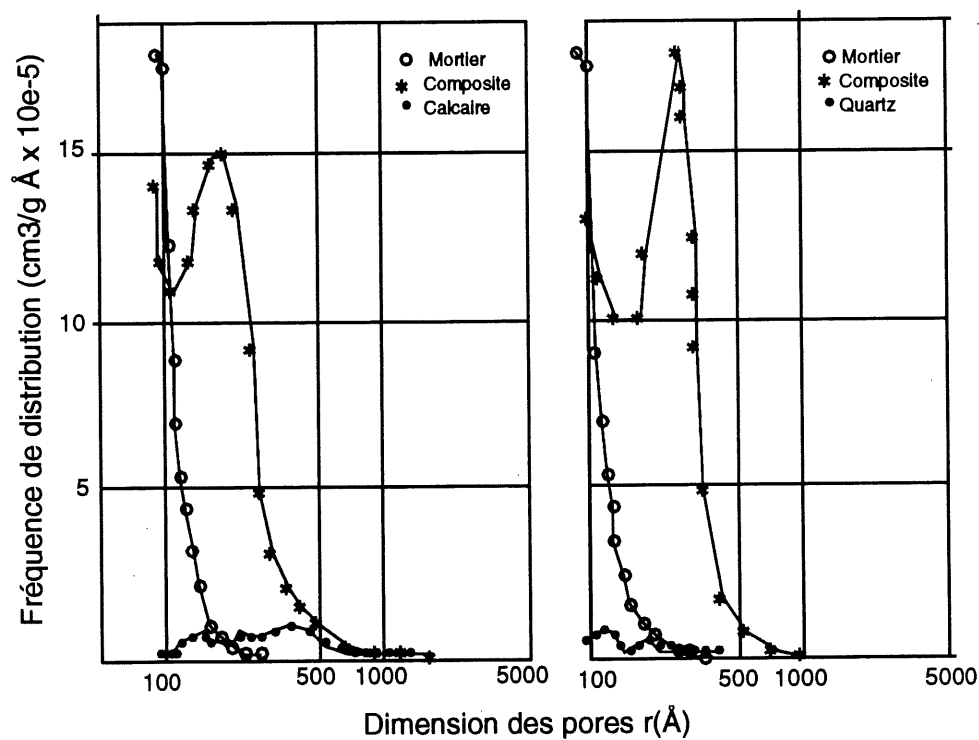


Figure 2.25 - Distribution des pores (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980])

De même, SNYDER et coll.[1992], en utilisant le porosimètre à mercure sur des échantillons de pâte de mortier contenant différentes concentrations de sable, arrivent à la conclusion que, plus il y a de sable dans le mortier, plus la quantité de mercure introduite dans les échantillons est élevée (Fig. 2.26). Selon eux, cela s'expliquerait par une plus forte porosité de la zone de transition.

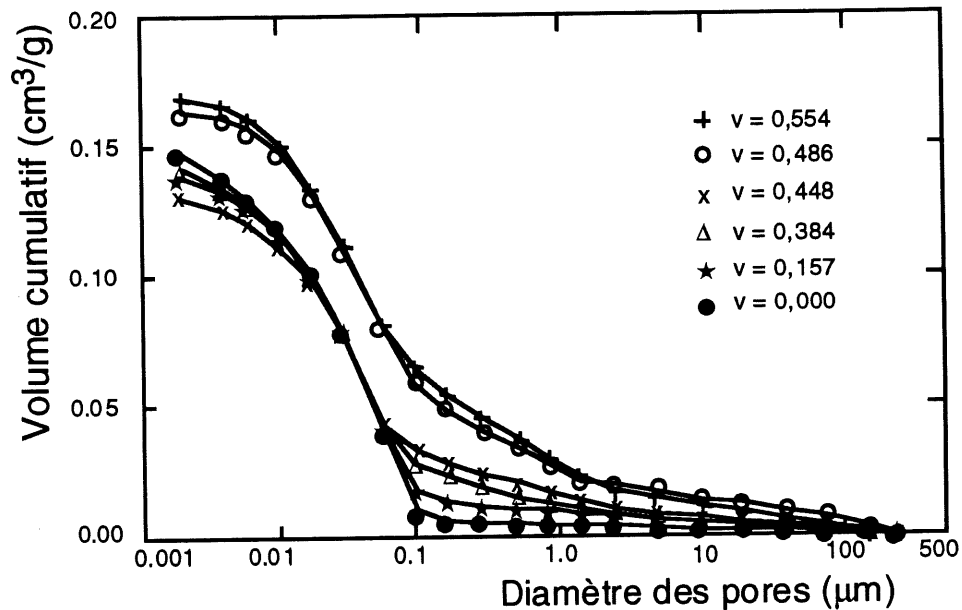


Figure 2.26 - Volume de mercure introduit (d'après [SNYDER et coll., 1992])

Cependant KAYYALI [1987], à l'aide de la même technique d'analyse sur des mélanges de pâte de ciment durci avec granulats concassés qui tiennent lieu de béton, conclut que la zone de transition aurait une porosité très basse et même inférieure à celle de la pâte. Ses conclusions sont basées sur le fait que la porosité totale mesurée pour les bétons serait inférieure à la somme des porosités calculées pour les proportions de la pâte et des granulats dans les bétons (Tableau 2.3).

TABLEAU 2.3 - CALCUL DE LA POROSITÉ (d'après [KAYYALI, 1987])

Granulat /ciment	Type de roche	Porosité totale de la roche, A (mm ³ g ⁻¹)	Porosité totale de la pâte, B (mm ³ g ⁻¹)		Porosité totale mesurée des phases combinées, C (mm ³ g ⁻¹)		Porosité totale calculée des phases combinées (mm ³ g ⁻¹)	
			7 jours	28 jours	7 jours	28 jours	7 jours	28 jours
1:2	Quartz	19,25	191	163	93,6	91,8	145,7	125,3
	Andésite	4,90	191	163	99,0	86,5	141,9	121,6
	Granite	5,90	192	150	93,2	94,9	143,3	112,2
	Basalte	17,20	192	150	87,7	70,6	146,0	115,0
	Rhyolite	28,20	191	163	90,4	70,7	148,0	127,4
2:1	Quartz	19,25	167	140	55,8	59,2	79,3	68,1
	Andésite	4,90	185	140	57,8	67,9	78,3	59,7
	Granite	5,90	172	144	53,1	51,5	73,8	62,3
	Basalte	17,20	191	163	63,3	-	88,5	77,0
	Rhyolite	28,20	167	140	67,3	60,3	85,2	73,9

2.5.2 Propriétés de transfert de la zone de transition

Pour mesurer les propriétés de transfert de la zone de transition, WAKELEY et ROY [1982] ont utilisé la perméabilité à l'eau sur des échantillons composites roche/mortier ou sur des coulis de ciment durci enrobés dans une membrane d'époxyde (Fig. 2.27). Selon leurs résultats (Tableau 2.4), les perméabilités longitudinales mesurées laisseraient croire que la zone d'interface ne fournit pas un chemin préférentiel d'écoulement de l'eau. La présence de quelques perméabilités plus élevées pour certains échantillons composites proviendrait de fractures dans la membrane d'époxyde ou au contact roche/pâte causées par du retrait.

TOGNON et CANGIANO [1980], en utilisant la conductivité électrique mesurée sur des pâtes de mortier (rapport E/C = 0,40) et au contact roche/pâte de mortier (Fig. 2.28), arrivent à la conclusion que la perméabilité de la zone de transition serait plus élevée que celle de la pâte. Selon eux, l'augmentation de la conductivité électrique était toujours mesurée d'abord au contact et bien avant celle mesurée dans la pâte. De même, après avoir placé les échantillons dans un autoclave, à 190° C pendant 24 heures, la conductivité électrique était toujours mesurée en premier à l'interface (Fig. 2.29).

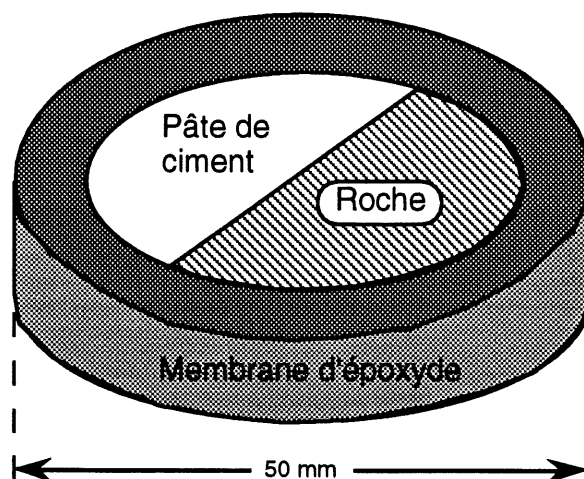


Figure 2.27 - Représentation des échantillons pour les essais de perméabilité longitudinale (d'après [WAKELEY et ROY, 1982])

TABLEAU 2.4 - RÉSULTATS DES PERMÉABILITÉS LONGITUDINALES
(Exprimées en darcy) (d'après [WAKELEY et ROY, 1982])

Coulis de ciment	$<10^{-8}$
Dolomite	6×10^{-8}
Dolomite/coulis	$2,6 \times 10^{-7}$
Anhydrite	$<10^{-8}$
Anhydrite/coulis	$<10^{-8}$
Mortier 81-20	$<10^{-8}$
Basalte	1×10^{-8}
Basalte/mortier 81-21	$<10^{-8}$
Mortier 81-21	$<10^{-8}$
Basalte/mortier 81-21	3×10^{-4}

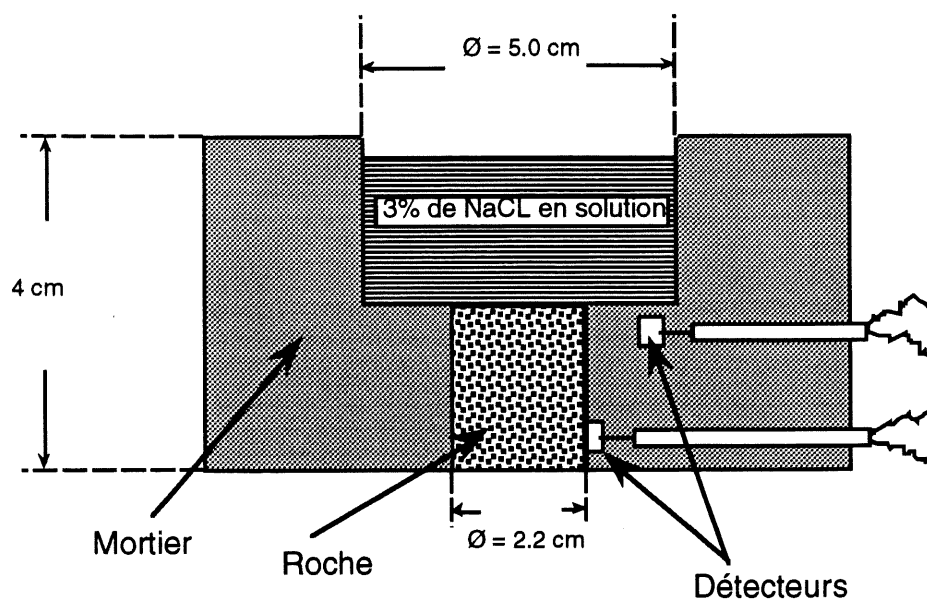


Figure 2.28 - Schéma du montage de caractérisation de la conductivité électrique (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980])

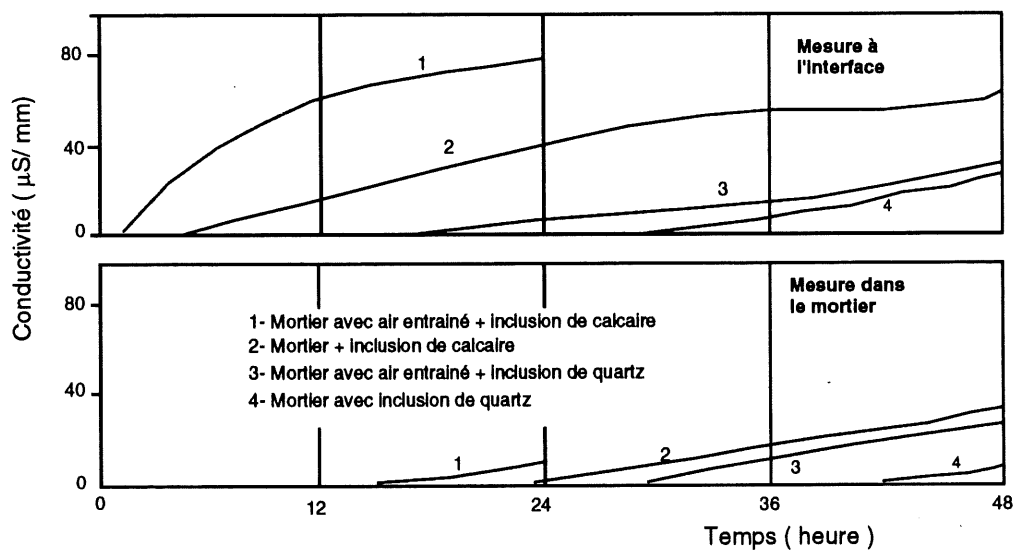


Figure 2.29 - Mesure de la conductivité électrique en fonction du temps (d'après [TOGNON et CANGIANO, 1980])

COSTA et coll. [1990] ont utilisé la perméabilité à l'air sur des échantillons composites de roche calcaire incluse dans des pâtes de ciment Portland pour mesurer les propriétés de transfert de la zone de transition (Fig. 2.30).

Selon leurs résultats (Tableau 2.5), la perméabilité de l'interface contribuerait considérablement à l'augmentation de la perméabilité à l'air des échantillons composites. De plus, en faisant varier le rapport E/C (0,32 et 0,40) et en ajoutant du superplastifiant à base de sulfonate de naphthalène, ils concluent que la perméabilité de la zone de transition diminuerait avec l'âge des échantillons, mais en restant toujours plus élevée que celle trouvée dans la pâte. Finalement, une augmentation de la quantité d'eau de gâchage de la pâte aurait pour effet d'augmenter la perméabilité de la zone de transition et l'ajout de superplastifiant diminuerait les propriétés de transfert de la zone de transition, quel que soit le rapport E/C utilisé.

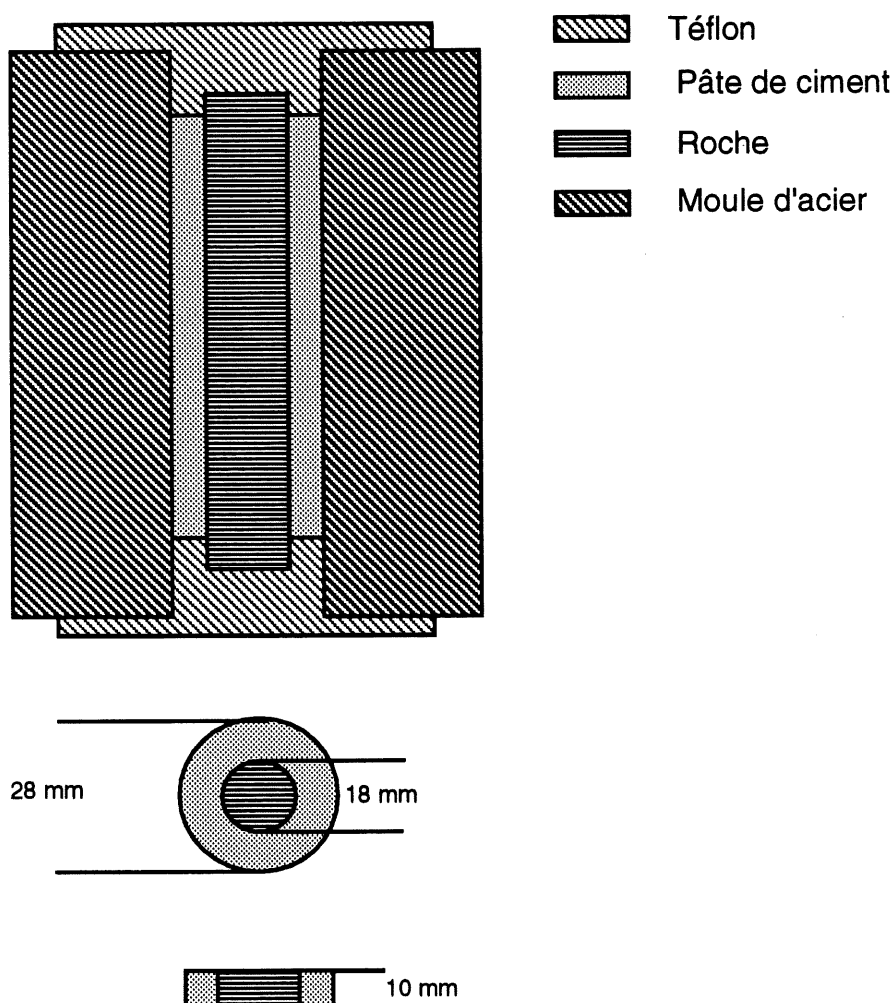


Figure 2.30 - Schéma de l'échantillon pour l'essai de perméabilité à l'air (d'après [COSTA et coll. 1990])

TABLEAU 2.5 - RÉSULTATS DES ESSAIS DE PERMÉABILITÉ À L'AIR (Exprimée en $\text{m}^2 \times 10^{-17}$)
(d'après [COSTA et coll., 1990])

Matériel		Disque de pâte de ciment				Disque de calcaire			
Mûrissement (jours)		1	3	7	28	1	3	7	28
Sans ajout	E/C	0,154	0,073	0,036	0,011	3,48	1,15	0,41	0,135
+ 1% S.P.	0,32	0,312	0,080	0,050	0,013	0,23	0,08	0,06	0,038
Sans ajout	E/C	1,717	0,333	0,133	0,070	117,0	33,4	10,29	2,528
+ 1% S.P.	0,40	1,970	0,252	0,096	0,061	5,28	0,78	0,21	0,118

2.6 Synthèse des connaissances

Selon la revue bibliographique, la zone de transition roche/coulis de ciment est une zone dont la microstructure et la composition minéralogique sont différentes de celles du reste de la pâte de ciment. Il n'existe pas de consensus sur la représentation schématique générale de cette zone. Les différences sont reliées principalement à la présence d'un «film duplex» continu au contact de la roche, de l'orientation préférentielle des cristaux de CH (soit horizontale ou verticale), du développement des cristaux de CH orientés, accolés les uns aux autres, vers l'intérieur de la pâte et, finalement, la présence d'ettringite en contact direct avec la roche et en forte concentration derrière cette zone.

Les mécanismes qui régissent la formation de cette zone semblent être associés à la migration des ions les plus mobiles (Ca^{2+} , Al^{3+} et SO_4^{2-}) vers la zone de contact durant l'hydratation de la pâte de ciment. Un différentiel de porosité entre la zone de transition et le reste de la pâte serait le précurseur de la formation d'un différentiel de teneur en eau ainsi que de concentration. Cependant, le mécanisme responsable de cette plus forte porosité, en début d'hydratation du ciment, ne fait pas tout à fait l'unanimité des chercheurs. Il existerait trois hypothèses qui pourraient expliquer la formation de cette forte porosité à l'interface :

- la formation d'un film d'eau à la surface de la roche, empêchant les grains anhydres de ciment d'être en parfait contact avec la roche;
- la floculation des grains de ciment en contact avec la roche, résultant en une plus forte porosité locale;

- l'effet de paroi, lequel est relié à un arrangement plus lâche des grains près du contact, qui occasionnerait des espaces toujours plus élevés entre les grains et la roche, créant ainsi une plus forte porosité.

Même s'il existe quelques désaccords sur les facteurs qui affectent la minéralogie et la microstructure, il semble qu'une simple modification dans le mélange de pâte de ciment engendre des changements dans la zone de transition. Ceux-ci sont principalement remarqués par l'apparition ou la disparition de minéraux tels les aluminates hydratés lorsque le rapport E/C est soit supérieur ou inférieur à 0,50, de la diminution de la quantité de portlandite (CH) lorsque l'on ajoute de la fumée de silice au mélange et par l'augmentation de la quantité d'ettringite à l'interface à la suite d'une addition de superplastifiant à base de sulfonate de naphthalène. Cependant, le rôle exact de ces facteurs sur la microstructure de la zone de transition n'est pas tout à fait clair. On sait qu'ils ont tous une interaction sur l'orientation préférentielle des cristaux de CH au contact de la roche mais on ne sait pas si l'étendue de cette orientation, vers l'intérieur de la pâte, délimite vraiment bien l'épaisseur de la zone de transition. De plus, on ne sait même pas si l'absence d'orientation préférentielle confirme l'inexistence de la zone de transition.

Dans le cas des études réalisées sur la porosité et les propriétés de transfert de la zone de transition, il est difficile de pouvoir interpréter les résultats acquis par les différents chercheurs étant donné les divergences d'opinion. Il se peut que celles-ci proviennent des méthodes d'analyse utilisées ou des méthodes de préparation des échantillons. En fait, lorsque l'on utilise la technique d'observation par électrons rétrodiffusés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), la surface de l'échantillon doit être parfaitement lisse. Lors de la préparation des échantillons, le polissage peut engendrer l'arrachement des grains de ciment anhydres et venir fausser les analyses. De plus, les observations sont souvent effectuées sur quelques sections seulement qui, en fait, ne représentent pas l'ensemble de l'échantillon. Dans le cas des analyses réalisées au porosimètre à mercure et au perméamètre à l'air, les échantillons sont toujours préalablement séchés. Cette période de séchage développe souvent des microfissures, qui n'appartiennent pas réellement à la pâte de ciment durci, ce qui peut alors venir fausser les résultats. Finalement, dans le cas des observations au perméamètre à l'eau, il est possible que l'apport du débit venant de la zone de transition soit négligeable par rapport au débit total provenant de l'ensemble de l'échantillon. Cela a pour effet de rendre difficile l'analyse des propriétés de transfert de la zone de transition à l'aide de cette technique.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSES ET DES MATÉRIAUX UTILISÉS

3.1 Introduction

La synthèse des connaissances a montré qu'il n'y avait pas un parfait consensus sur la représentation schématique générale de la minéralogie et de la microstructure de la zone de transition roche/pâte de ciment ordinaire. Le mécanisme de formation de cette zone semble être associé à un phénomène de migration des ions les plus mobiles (Ca^{2+} , Al^{3+} et SO_4^{2-}), causée par un différentiel de porosité et de concentration entre la zone de transition et le reste de la pâte. Cependant, à notre avis, il n'y a pas assez d'information quantitative qui prouve cette hypothèse. De plus, on retrouve des divergences d'opinion sur le mécanisme qui serait responsable de cette plus forte porosité de la zone de contact en début d'hydratation du ciment.

La revue bibliographique a également montré qu'un simple changement dans le mélange de pâte de ciment modifiait la minéralogie ainsi que la microstructure de la zone de transition. Dans la majorité des recherches, on utilise la variation de l'orientation préférentielle des cristaux de CH au contact de la roche et la limite de cette orientation vers l'intérieur de la pâte pour juger des effets de ces changements sur la zone de transition. Cependant, à notre avis, certaines questions demeurent non résolues :

- 1) est-ce que la zone de transition existe même si l'on ne retrouve pas d'orientation préférentielle des cristaux de CH au contact de la roche?
- 2) est-ce que la limite d'orientation représente vraiment l'épaisseur de la zone de transition?
- 3) quels sont les facteurs qui peuvent modifier l'épaisseur de la zone de transition?

Dans le cas des recherches effectuées sur la porosité et sur les propriétés de transfert de la zone de transition, il existe trop peu d'information pour pouvoir conclure que cette zone est, ou n'est pas, un chemin préférentiel de migration. À notre avis, pour étudier sérieusement l'impact de l'apparition de cette zone sur l'étanchéité et la durabilité des milieux rocheux fissurés et injectés, les questions relatives à ces propriétés de transfert et aux facteurs qui peuvent les affecter doivent être résolues.

3.2 Description des techniques d'analyse de caractérisation minéralogique et microstructurale

3.2.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La zone de transition roche/coulis de ciment est une zone dont l'épaisseur serait d'environ une centaine de micromètres. À l'heure actuelle, pour observer en détail cette zone, seul le microscope électronique à balayage (MEB) en est capable. Grâce à sa très grande profondeur de champ, il permet d'observer, avec une impression de vision spatiale (tridimensionnelle), les minéraux et les microstructures très petits sur des échantillons massifs.

Le principe général de fonctionnement de cet instrument est qu'un échantillon placé dans une chambre sous vide est bombardé par un faisceau d'électrons (Fig. 3.1). Deux types d'interaction peuvent alors survenir [GOLDSTEIN et coll., 1981] : premièrement, des événements dits élastiques, lesquels affectent la trajectoire des électrons à l'intérieur de l'échantillon sans changement significatif de leur énergie (ex. : électrons rétrodiffusés) et, deuxièmement, des événements dits inélastiques, lesquels résultent d'un transfert d'énergie à l'échantillon, produisant ainsi la génération d'électrons secondaires, d'électrons auger et différents types de radiation, tels les rayons X et l'infrarouge.

Avec le MEB, il est donc possible de visionner des échantillons de coulis de ciment en utilisant diverses techniques d'analyse. Pour les travaux de caractérisation de la zone de transition, l'imagerie par électrons secondaires et l'imagerie par électrons rétrodiffusés ont été utilisées. Le type de microscope employé pour tous les travaux d'analyse était un MEB de marque Jeol 850A.

a) *Imagerie par électrons secondaires (IES)*

L'imagerie par électrons secondaires (IES) est la technique la plus utilisée au MEB pour observer les caractéristiques minéralogiques et microstructurales de la matière solide. Comme mentionné précédemment, les électrons secondaires sont des électrons arrachés à la matière qui subit un bombardement d'électrons provenant du MEB. Un détecteur situé près de la surface de l'échantillon (Fig. 3.2) capte ces électrons durant un balayage du faisceau électronique incident et le signal obtenu est projeté sur un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui de la sonde électronique. L'image obtenue est une image de contraste formée par les variations du flux d'électrons secondaires captés qui dépendent principalement de la topographie de l'échantillon ainsi que de sa composition minéralogique.

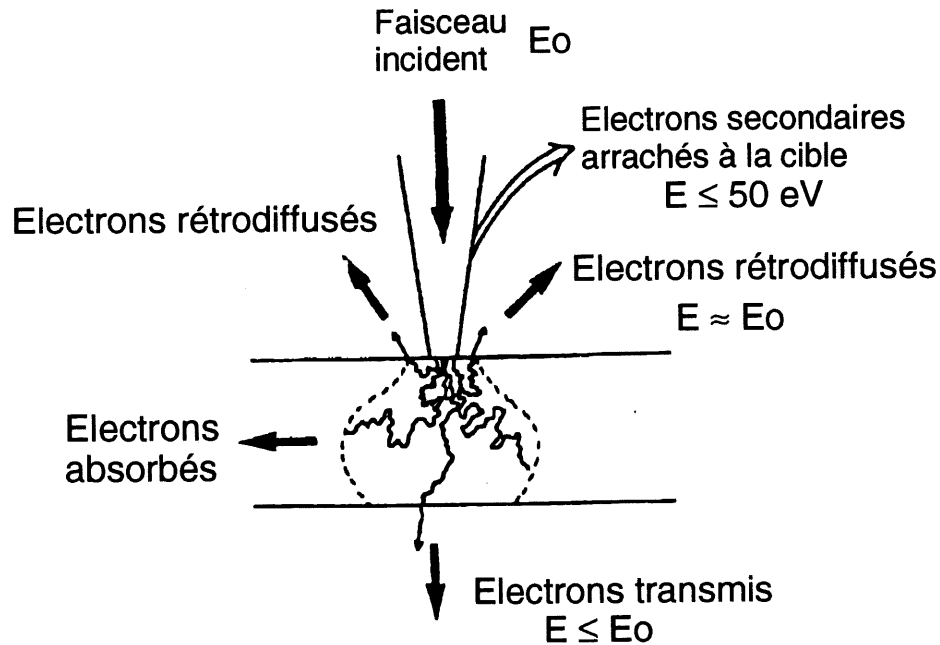


Figure 3.1 - Interaction entre un faisceau d'électrons et la matière (d'après [REGOURD, 1982])

Pour étudier la minéralogie et la microstructure de la zone de transition, un modèle simple roche/coulis de ciment a été choisi. La roche se présente sous forme d'une éprouvette de 2 cm de diamètre, à laquelle une surface a été polie jusqu'à une granulométrie de $4 \mu\text{m}$. Les éprouvettes ainsi produites sont par la suite placées dans des moules de plastique cylindriques dans lesquels on verse du coulis de ciment. Après moulage, les échantillons sont conservés en chambre humide (100% h.r.) et, une fois la période de mûrissement terminée, ceux-ci sont démoulés puis rompus au contact roche/coulis (Fig 3.3).

La partie du coulis de ciment durci qui était en contact avec la roche est placée dans un dessiccateur contenant de la drierite pour assèchement. Lorsque l'échantillon est suffisamment asséché, il est placé sous vide puis métallisé avec une pellicule conductrice constituée d'un mélange d'or-palladium pour l'observation au MEB.

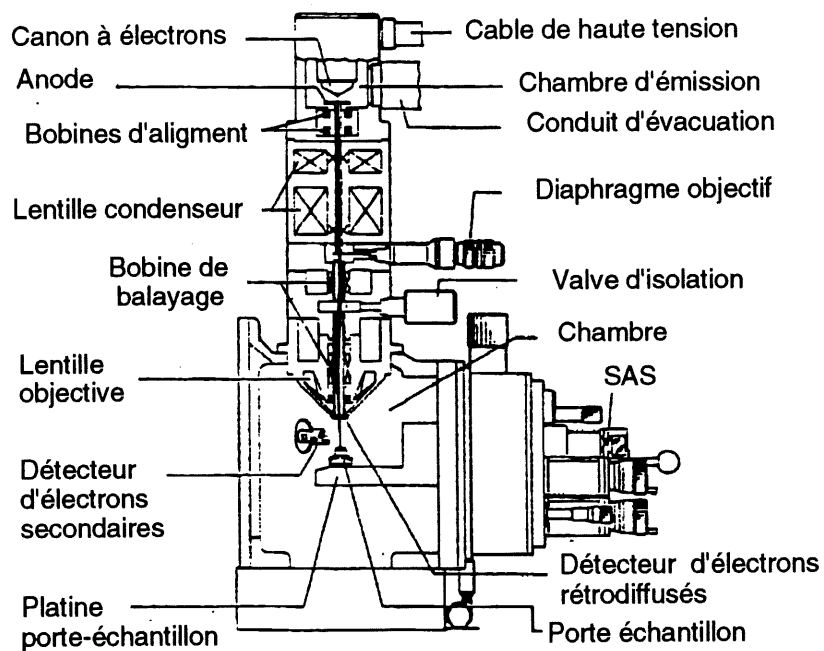


Figure 3.2 - Vue en coupe de la colonne du Jeol 840A (d'après [GITSHOFER, 1990])

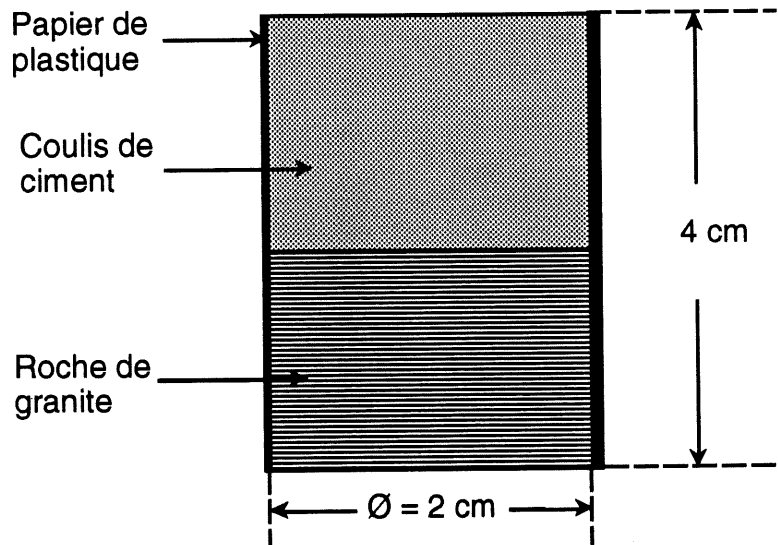


Fig. 3.3 - Schéma des échantillons au moulage

b) *Imagerie par électrons rétrodiffusés (IER)*

Cette technique a été utilisée principalement par SCRIVENER et coll. [1984, 1988a, 1988b et 1988c] pour étudier l'hydratation des pâtes de ciment Portland ainsi que la minéralogie et la microstructure de la zone de transition.

Le principe général de cette technique d'analyse est que les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui proviennent des interactions élastiques du faisceau d'électrons incident (MEB) avec la matière. Lorsque ceux-ci rebondissent à la surface des échantillons, ils perdent très peu d'énergie et leur intensité (leur nombre) dépendra du poids atomique moyen de la matière rayonnée. Un détecteur situé près de la surface de l'échantillon capte ces électrons durant le balayage du faisceau électronique incident et le signal obtenu est projeté sur un écran cathodique, dont le balayage est synchronisé avec celui de la sonde électronique. L'image formée est une image où les contrastes générés obtenue par les variations du flux d'électrons rétrodiffusés dépendent principalement du poids atomique moyen de la matière observée.

Les électrons rétrodiffusés sont générés à de plus grandes profondeurs dans la matière que les électrons secondaires (Fig. 3.4). Ainsi, l'image obtenue par les électrons rétrodiffusés possède, contrairement à celle obtenue par les électrons secondaires, peu de résolution spatiale, ce qui nuit à l'observation de la topographie. De plus, afin d'obtenir une image avec le meilleur contraste possible, la surface de l'échantillon doit être parfaitement lisse (1 μm) pour éviter que les électrons rétrodiffusés soient affectés par la topographie.

L'avantage d'utiliser cette technique d'analyse pour l'étude des coulis de ciment est qu'après une métallisation au carbone il est possible de distinguer, en deux dimensions, la minéralogie et la microstructure des phases anhydres et hydratées du ciment. Étant donné que l'intensité des électrons rétrodiffusés est fonction du poids atomique moyen des matériaux rayonnés (Tableau. 3.1), l'image obtenue des grains de ciment anhydres sera claire, celle de la portlandite sera gris pâle et celles des autres minéraux hydratés seront un peu plus foncées. De plus, étant donné qu'il y a beaucoup de carbone à l'intérieur des pores, l'intensité des électrons rétrodiffusés sera fortement diminuée et l'image obtenue de ceux-ci sera très foncée.

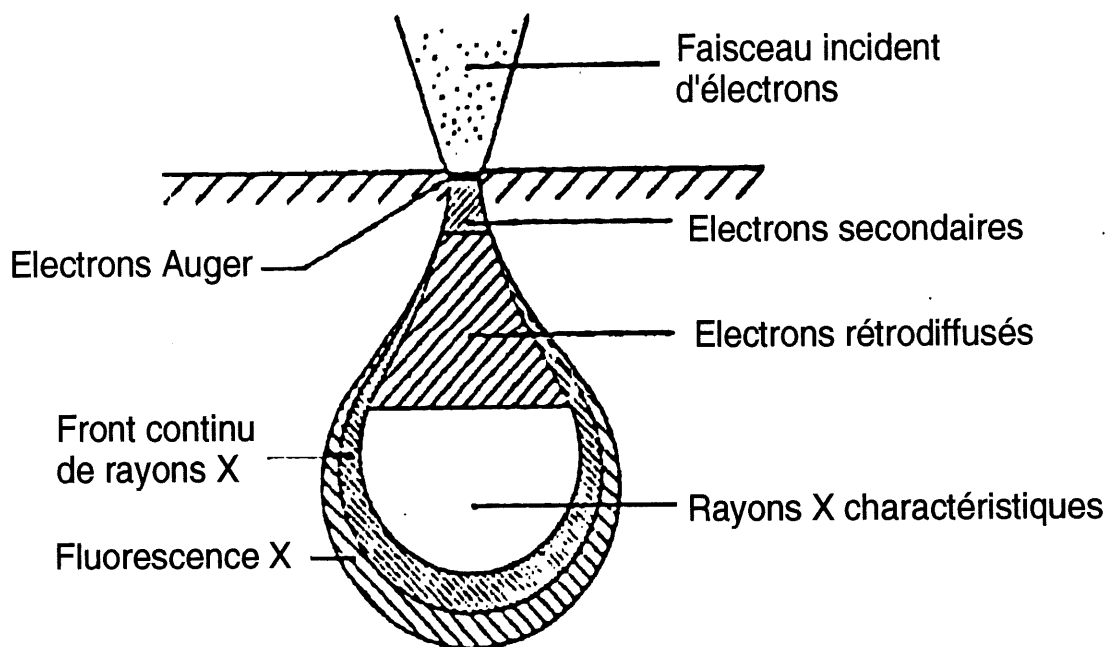


Figure 3.4 - Profondeur d'émission des divers rayonnements dans la matière (d'après [SCRIVENER et PRATT, 1984])

TABEAU 3.1 - POIDS ATOMIQUE MOYEN DES PRINCIPALES PHASES ANHYDRES ET HYDRATÉES DU CIMENT (d'après [SCRIVENER et PRATT, 1984])

Composé	Formule abrégée	Poids atomique moyen
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	12,67
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	12,29
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	12,18
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	13,22
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	7,6
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (ettringite)	$\text{C}_3\text{A}(\text{C}\bar{\text{S}}), 32\text{H}$	5,26
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (monosulfoaluminate)	$\text{C}_3\text{AC}\bar{\text{S}}12\text{H}$	6,08
Silicate de calcium hydraté	$(1-1,5) \text{C-S-} (1,5-2)\text{H}$	8,2-7,1

Dans le cadre de nos recherches, l'utilisation de cette technique s'est limitée à l'étude, à jeune âge, de l'arrangement des grains de ciment anhydres au contact de la roche, car une étude exhaustive, avec cette technique d'analyse bidimensionnelle, de la minéralogie et de la microstructure de la zone de transition aurait demandé trop d'analyses et de préparation d'échantillons.

Pour étudier l'arrangement des grains de ciment anhydres au contact de la roche, le modèle simple roche/coulis de ciment a été choisi. La roche se présente sous forme d'un disque de 2 cm de diamètre, à laquelle une surface a été polie jusqu'à une granulométrie de 4 μm . Les disques ainsi produits sont par la suite enrobés d'une feuille de plastique dont environ 2 cm dépassent afin de former un réservoir permettant de contenir le coulis de ciment versé sur la surface polie de la roche. Après le moulage des échantillons, ceux-ci sont conservés en chambre humide (100% h.r.) et, une fois la période de mûrissement terminée, ceux-ci sont démoulés puis placés dans une solution d'acétone durant 24 heures pour arrêter l'hydratation. Après cette période, les échantillons sont placés sous vide pendant 4 heures pour permettre l'évaporation de l'acétone.

Étant donné que le lien entre le coulis et la roche à jeune âge est très fragile et de façon à être capable de faire une coupe perpendiculaire au contact sans rompre les éprouvettes, celles-ci sont placées dans une résine à base d'époxyde. Par la suite, lorsque la résine est suffisamment dure (environ 24 heures), les éprouvettes sont coupées puis polies à la pâte de diamant, jusqu'à une granulométrie de 1 μm . Finalement, une fois la période de polissage terminée, les éprouvettes sont métallisées avec une pellicule de carbone, puis observées au MEB.

3.2.2 Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X est une technique d'analyse qui permet d'identifier la nature minéralogique des matériaux solides. Elle est très utilisée dans le domaine des matériaux cimentaires, car elle permet d'étudier rapidement les différentes transformations minéralogiques qui se produisent dans les matériaux exposés aux diverses conditions environnementales.

La diffraction des rayons X provient, en résumé, de l'interaction élastique d'un rayonnement X (R.X.) incident avec les atomes d'un corps solide. L'énergie, donc la longueur d'onde du rayonnement ayant subi ce type d'interaction, est presque inchangée. Il y a alors diffusion et, par l'interférence des divers rayons diffusés, on observe des phénomènes de diffraction [CARLES-GIBERGUES, 1990]. De plus, lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau parallèle de R.X. monochromatique, les atomes du plan réticulaire superficiel diffusent (Fig. 3.5), mais, contrairement à ce qui se passe dans la réflexion de la lumière, cette réflexion n'existera et ne sera intense que si le rayonnement X est en phase et obéit à la loi de Bragg :

$$2d \sin \varnothing = K \lambda \quad (3-1)$$

- où d : distance entre les plans réticulaires p et p_1 (Å)
 \varnothing : angle que fait le faisceau de rayons X incident avec les plans réticulaires ($^\circ\varnothing$)
 λ : longueur d'onde du rayonnement X (Å)
 K : une constante entière (1, 2, 3, ...)

Ainsi, pour définir les minéraux présents dans un échantillon à l'aide d'un spectre de diffraction aux rayons X (de longueur d'onde (λ) connue), il suffit d'associer les angles (\varnothing) mesurés des pics de diffraction aux distances (d) entre les plans réticulaires pour toutes les séries de plans réticulaires propres à chacun des minéraux.

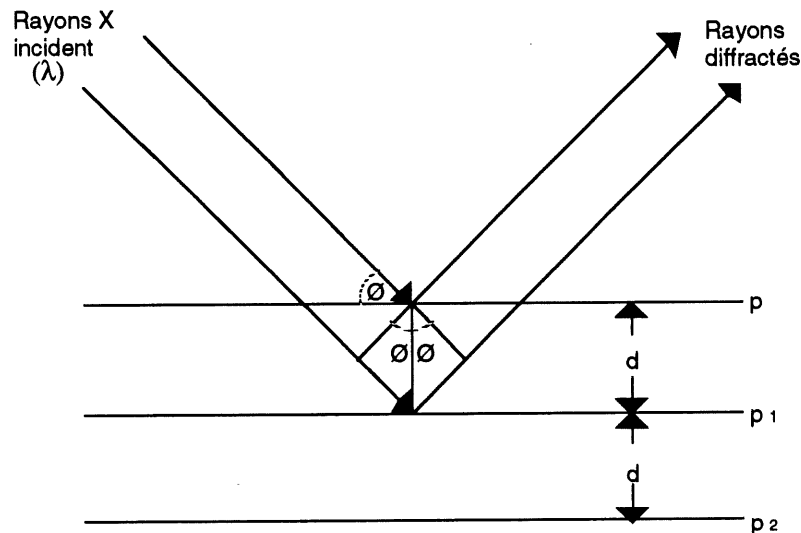


Figure 3.5 - Représentation de la diffraction aux rayons X

a) *Diffraction aux rayons X sur des poudres (DRX-poudre)*

FARRAN [1956] a été le premier à utiliser la DRX-poudre pour l'étude minéralogique ponctuelle et qualitative de la zone de transition. À l'aide de poudres recueillies par grattage de la pâte, qui avait été mise en contact avec un granulat, il identifia certains minéraux sans se préoccuper de la distance exacte par rapport à l'interface pâte/granulat.

Le choix d'utiliser la DRX-poudre comme technique de caractérisation est basé sur la possibilité qu'offre cette technique d'analyse de suivre semi-quantitativement la distribution de certains minéraux hydratés du ciment (CH, Aft et C-S-H) dans la zone de transition. En principe,

lorsque les échantillons analysés proviennent de la même pâte et si la granulométrie des échantillons de poudre est inférieure à 10 μm , la variation des intensités relatives des pics de diffraction aux rayons X d'un minéral donné représente la variation de ces concentrations.

Pour étudier la variation des concentrations de certains minéraux hydratés du ciment (CH, Aft et C-S-H) par rapport à la distance à l'interface, le modèle simple roche/coulis de ciment a été choisi. La roche se présente sous forme d'un disque de 4,4 cm de diamètre, à laquelle une surface a été polie jusqu'à une granulométrie de 4 μm . Les disques ainsi produits sont par la suite enrobés d'une feuille de plastique, dont on laisse dépasser environ 5 cm afin de former un réservoir permettant de contenir le coulis de ciment versé sur la surface polie de la roche.

Après le moulage des éprouvettes, celles-ci sont conservées en chambre humide (100% h.r.) pendant une période de mûrissement donnée. Lorsque celle-ci est terminée, les éprouvettes sont démoulées puis rompues au contact roche/coulis. La partie du coulis est par la suite mise dans un dessiccateur, contenant de la drierite, pendant une période de 24 heures. Une fois cette période d'assèchement terminée, les éprouvettes sont soumises à des abrasions successives à l'aide d'un papier abrasif très résistant au carbure de silicium (de marque Struers) de grain 500.

Si l'on veut observer la variation des concentrations des minéraux sur des tranches d'épaisseur (l) constantes par rapport au contact de la roche, on suppose que la zone de transition possède la même densité (ρ) que celle du coulis de ciment durci. Ainsi, la quantité (m) de poudre à être recueillie, pour une surface connue (A), est :

$$m = \rho l A \quad (3-2)$$

où m : masse de poudre à recueillir (mg)
 l : épaisseur de la tranche abrasée (cm)
 ρ : densité du coulis de ciment durci (mg/cm^3)
 A : aire de la surface abrasée (cm^2)

Pour pouvoir étudier correctement les variations de concentration par tranche de 10 μm , 60 éprouvettes ont été moulées afin d'obtenir suffisamment de poudre (> 1g) à analyser. La mesure de l'intensité relative pour la portlandite (CH) se fait à partir du plan (101) ($d = 2\,638\text{ \AA}$) et, pour l'ettringite, à partir de son plan (001) ($d = 9,73\text{ \AA}$). Cette mesure est obtenue par la hauteur du pic divisée par la hauteur du fond continu (I_F) (Fig. 3.6). Pour le C-S-H, étant donné qu'il est un gel vitrifié, l'intensité relative est déterminée par la mesure de l'aire de la bosse située entre environ 14 et 24° 2θ sur un spectre obtenu par DRX utilisant un tube au cobalt (Co) (Fig. 3.7).

Une fois les valeurs des intensités relatives recueillies, celles-ci sont tracées sur un graphique dont l'abscisse représente la position des analyses par rapport à la distance à l'interface.

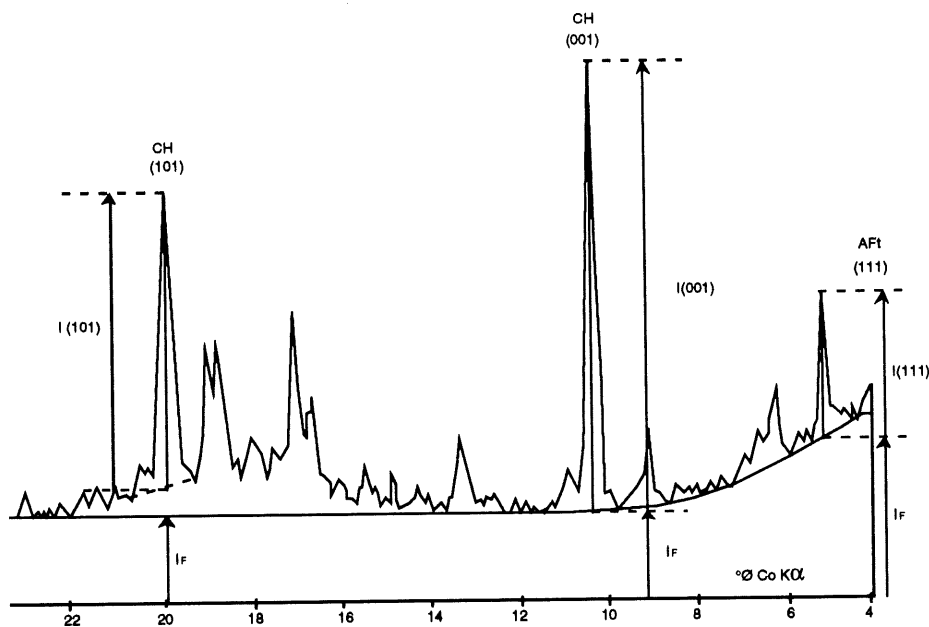


Figure 3.6 - Mesure des intensités relatives des pics sur un diagramme de DRX

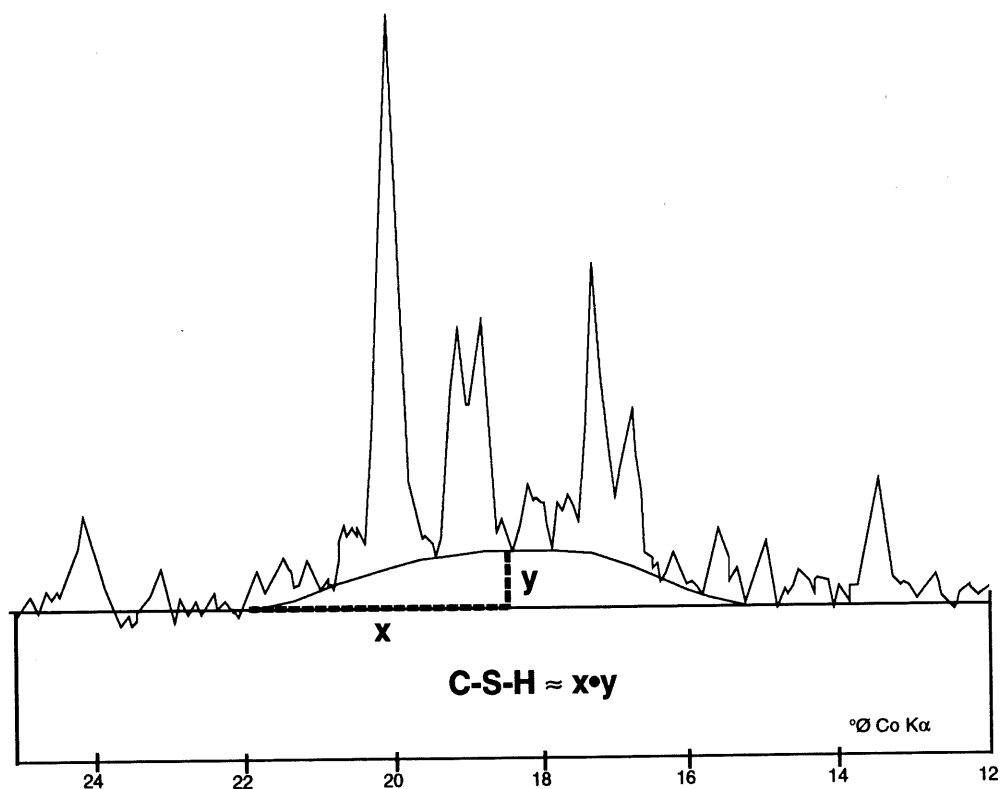


Figure 3.7 - Mesure de la surface du C-S-H

b) *Diffraction aux rayons X sur des solides (DRX-solides)*

L'utilisation de la DRX-solide pour étudier la zone de transition a été développée par GRANDET et OLLIVIER [1980]. L'avantage de cette technique d'analyse réside dans le fait qu'il est possible d'observer qualitativement la minéralogie présente dans la zone de transition, sans devoir recourir à une grande quantité d'échantillons. Cette technique consiste à observer la minéralogie présente à la surface d'un corps solide située dans le plan de rayonnement X. Par l'abrasion successive du coulis de ciment durci qui était en contact avec la roche, on peut ainsi observer les principales phases hydratées dans la zone de transition.

En plus de caractériser qualitativement la minéralogie se trouvant dans la zone de transition, cette technique a l'avantage de caractériser l'orientation préférentielle des cristaux de portlandite, dont le plan ((001) - $d = 4,90 \text{ \AA}$) aurait tendance à croître perpendiculairement au contact de la roche.

Pour étudier cette orientation préférentielle dans la zone de transition, il faut utiliser un couple de raies appartenant à deux familles de plans différents, dont le plan d'orientation du cristal analysé. Ainsi, pour caractériser l'orientation des cristaux de portlandite (001), la raie de diffraction correspondant à ce plan, ainsi que celle indexée ((101) - $d = 2,638 \text{ \AA}$), sont choisies.

Une fois le couple de plans réticulaires choisis, on mesure sur le spectre de diffraction aux rayons X, les intensités (I) des pics correspondants, par rapport au fond continu, puis on calcule leur rapport (R) :

$$R = \frac{I(001)}{I(101)} \quad (3-3)$$

En opérant sur des poudres, les fiches JCPDS donnent pour ces raies de portlandite un rapport R_o égal à 0,74. À partir de cette constante, on peut, par le rapport R/R_o , définir un indice d'orientation (I_o) qui vaut dans le cas de la portlandite :

$$I_o = \frac{(I(001)/I(101))}{0,74} \quad (3-4)$$

Ainsi, pour définir si la portlandite se développe avec une orientation préférentielle, une valeur supérieure à 1 est, en principe, une indication de début d'orientation. De plus, grâce à cette technique d'analyse, il est aussi possible d'évaluer la limite d'orientation des cristaux de CH

vers l'intérieur du coulis de ciment durci. Pour déterminer cette limite, on construit un graphique semi-logarithmique représentant la courbe :

$$I_o = f(\log d) \quad (3-5)$$

où I_o : indice d'orientation de la portlandite
 d : distance mesurée par rapport à l'interface (μm)

Pour étudier qualitativement la minéralogie et l'orientation préférentielle des cristaux de CH, le modèle simple roche/coulis de ciment a été choisi. La roche se présente sous forme simple d'une éprouvette de 2 cm de diamètre, à laquelle une surface a été polie jusqu'à une granulométrie de 4 μm . Les éprouvettes ainsi produites sont par la suite placées dans des moules de plastique cylindriques dans lesquels on verse du coulis de ciment. Après moulage, les éprouvettes sont conservées en chambre humide (100% h.r.) et, une fois la période de mûrissement terminée, celles-ci sont démoulées puis rompues au contact roche/coulis.

La partie du coulis de ciment durci est par la suite installée dans un porte-échantillon (spécialement adapté pour contenir une pastille solide) pour être analysée par diffraction aux rayons X. Après la première lecture, les éprouvettes subissent des abrasions successives à l'aide d'un papier abrasif très résistant au carbure de silicium (de marque Struers) de grain 500. La quantité (m) de poudre à être recueillie, pour chaque tranche d'abrasion, est définie selon l'épaisseur (l) qui a été choisie pour être analysée selon l'équation 3-2.

À partir des informations recueillies, un graphique semi-logarithmique représentant l'indice d'orientation (I_o) de la portlandite en fonction de la distance (d) par rapport à l'interface est tracé puis analysé.

3.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique d'analyse a très peu été utilisée pour caractériser la zone de transition. À notre connaissance, seuls ZHI-YUAN et XIO-ZHONG [1986] ont employé une technique similaire, avec l'utilisation d'un calorimètre différentiel (DSC), pour étudier la portlandite et la calcite dans les 50 premiers μm au contact d'une plaque métallique de zinc.

Le principe de cette technique d'analyse est qu'un échantillon de poudre minérale est placée dans une chambre isolée thermiquement. En chauffant l'échantillon, les minéraux se décomposent lorsque leurs points de réaction sont atteints. Connaissant la température de transformation de ces minéraux, ainsi que leur composition chimique, il est alors possible, par l'étude des pertes de masse enregistrées lors des transformations, de déterminer leur concentration dans l'échantillon.

L'avantage d'utiliser un appareil différentiel thermogravimétrique pour l'étude de la zone de transition est qu'il peut permettre d'obtenir des valeurs quantitatives de certains minéraux hydratés du ciment, telle la portlandite. Étant donné que la portlandite est, semble-t-il, le minéral traceur de la zone de transition, il est alors intéressant de connaître ses concentrations de même que ses variations par rapport au contact de la roche. De plus, avec cette technique d'analyse, il est possible d'évaluer qualitativement les variations du contenu de minéraux de ciment hydratés dans la zone de transition à l'aide des mesures des variations du pourcentage de perte de masse enregistrées à 1000° C (Fig. 3.8).

Pour étudier la variation des concentrations du CH, de même que la variation du pourcentage de perte de masse à 1000° C, par rapport à la distance à l'interface, le modèle simple roche/coulis de ciment a été choisi. La roche se présente sous forme d'un disque de 4,4 cm de diamètre, à laquelle une surface a été polie jusqu'à une granulométrie de 4 μm . Les disques ainsi produits sont par la suite enrobés d'une feuille de plastique dont environ 5 cm dépassent afin de former un réservoir permettant de contenir du coulis de ciment versé sur la surface polie de la roche. Après le moulage des éprouvettes, celles-ci sont conservées en chambre humide (100% h.r.) jusqu'à une période de mûrissement donnée. Lorsque celle-ci est terminée, les éprouvettes sont démoulées puis placées 7 jours dans un dessiccateur où un lit de cristaux de NaOH a été installé pour assécher les éprouvettes et empêcher une carbonatation. Une fois cette période d'assèchement terminée, les éprouvettes sont rompues (le plus souvent, elles le sont déjà) et la partie du coulis de ciment durci est soumise à des abrasions successives à l'aide d'un papier abrasif très résistant aux carbures de silicium (de marque Struers) de grain 500. Approximativement 35 mg de poudre sont recueillis pour chaque tranche d'abrasion et environ 20 à 25 mg de poudre sont utilisés pour chaque analyse. La détermination de la distance (l) de la tranche d'abrasion par rapport à la distance à l'interface est déterminée par l'équation (3-2).

Sur un spectre d'ATG, la transformation de la portlandite se situe aux environs de 450° C (Fig. 3.9).

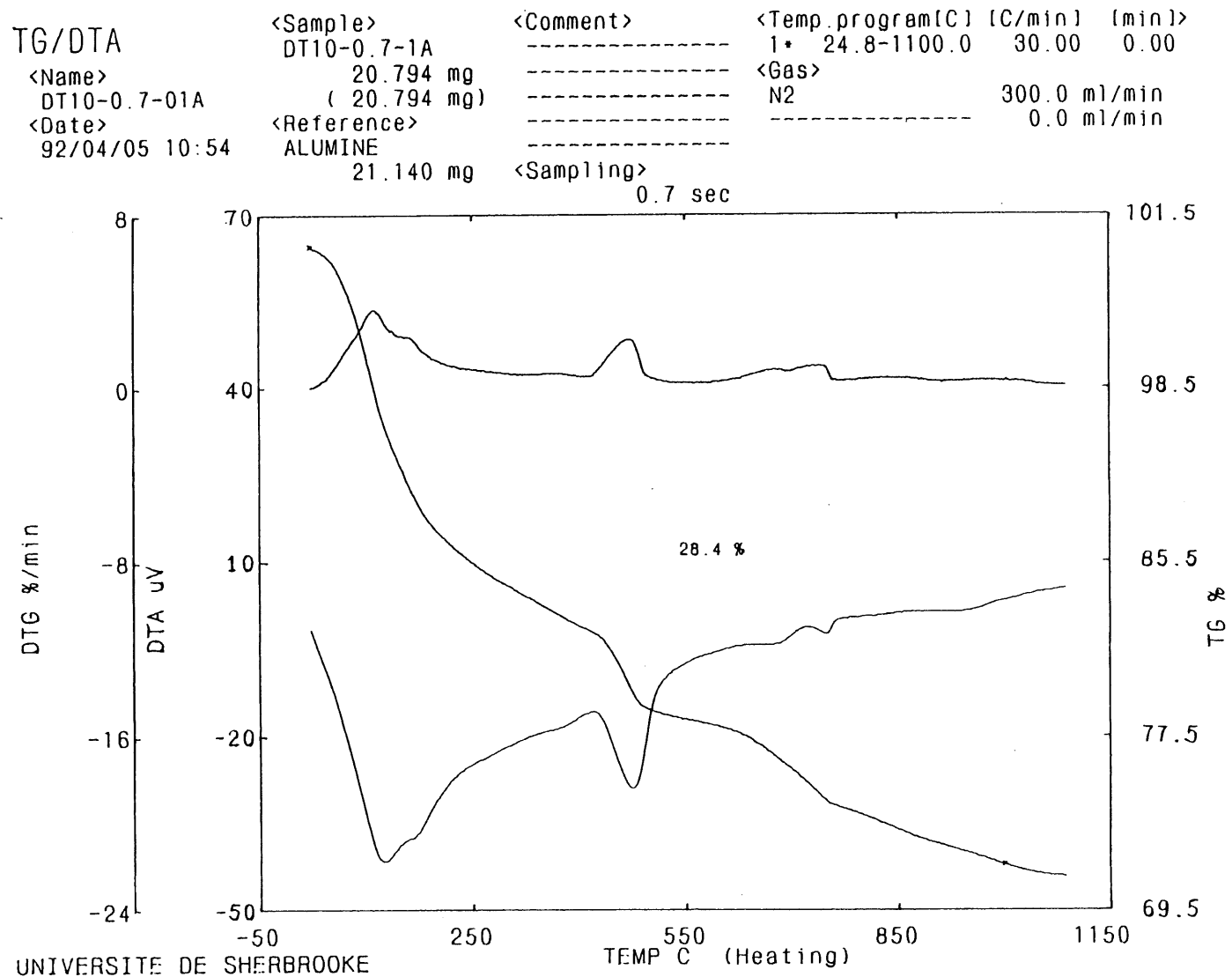


Figure 3.8 Mesure du pourcentage de perte de mase à 1000° C
sur un diagramme d'ATG

<Name>
DT10-0.7-01A
<Date>
92/04/05 10:54

<Sample>	<Comment>	<Temp. program[C]	[C/min]	[min]
DT10-0.7-1A	-----	1* 24.8-1100.0	30.00	0.00
20.794 mg	-----	<Gas>		
(20.794 mg)	-----	N2	300.0 ml/min	
<Reference>	-----		0.0 ml/min	
ALUMINE	-----			
21.140 mg	<Sampling>			

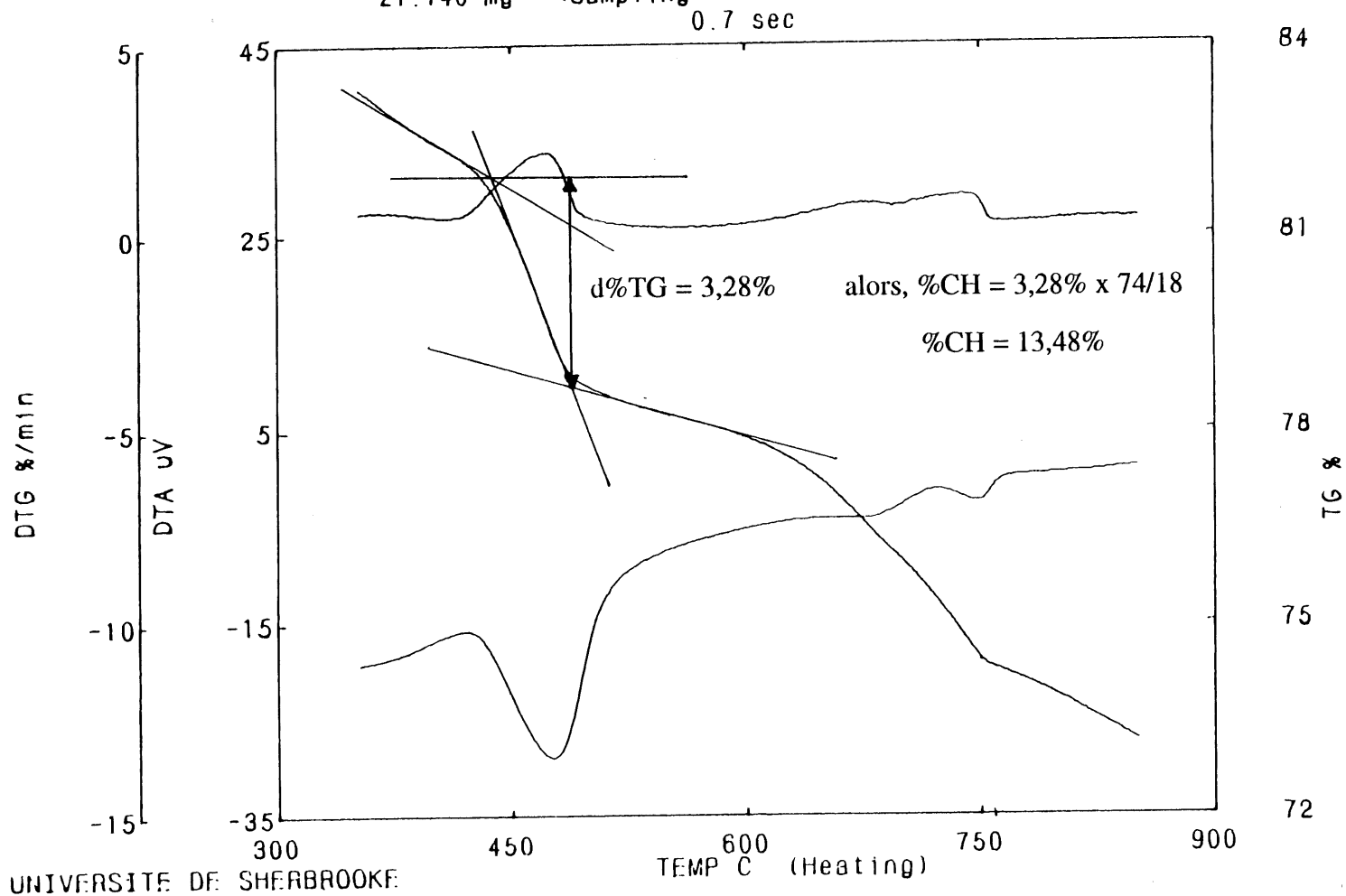
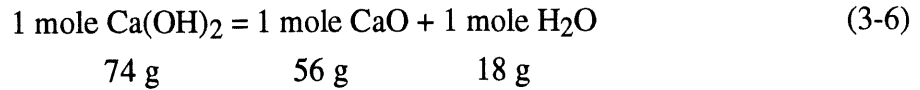


Figure 3.9 Mesure de la concentration du CH sur un diagramme d'ATG

Sachant que le pourcentage de perte de masse (d%TG) du CH, entre le début (1) et la fin de la réaction (2), est attribuable à l'évaporation de l'eau, selon l'équation (3-6) :



le % de CH dans l'éprouvette est déterminée par :

$$\% \text{ CH} = \text{d\%TG} * 74/18 \quad (3-7)$$

Une fois les informations recueillies, pour suivre les variations de concentration de CH ainsi que les variations du pourcentage de perte de masse (enregistrées à 1000° C), des graphiques dont l'abscisse est la distance par rapport à l'interface (d) sont tracés puis analysés.

3.2.4 Analyse par traceur alcalins

Pour déterminer si une partie du mécanisme de formation de la zone de transition correspond aux hypothèses de MASO [1980], c'est-à-dire que la formation des minéraux hydratés de la zone de transition proviendrait, en partie, d'un différentiel de concentration ionique entre le coeur du coulis et la zone d'interface roche/coulis, un essai utilisant un mélange de ciment additionné de 3% d'alcalis (1,5% NaOH et 1,5% KOH) a été utilisé. L'objectif de cette méthode d'analyse est de déterminer si les alcalis, lesquels ne forment pas de minéraux particuliers dans le coulis de ciment durci, vont migrer par diffusion et se concentrer dans la zone de transition.

Le modèle simple roche/coulis de ciment a été choisi pour étudier les variations de concentration d'alcalis près de l'interface. La roche se présente sous forme d'un disque de 4,4 cm de diamètre, à laquelle une surface a été polie jusqu'à une granulométrie de 4 µm. Les disques ainsi produits sont par la suite enrobés d'une feuille de plastique qui dépasse d'environ 5 cm afin de former un réservoir permettant de contenir le coulis de ciment versé sur la surface polie de la roche. Après le moulage des éprouvettes, celles-ci sont conservées en chambre humide (100% h.r.) pendant une période de mûrissement donnée. Lorsque celle-ci est terminée, les éprouvettes sont démoulées puis rompues au contact roche/coulis. La partie du coulis est par la suite mise dans un dessiccateur, contenant de la drierite pendant une période de 24 heures. Une fois cette période d'assèchement terminée, les éprouvettes sont soumises à des abrasions successives à l'aide d'un papier abrasif très résistant aux carbures de silicium (de marque Struers)

de grain 500. La détermination de la distance (d) de la tranche d'abrasion par rapport à l'interface est déterminée par l'équation (3-2).

L'analyse chimique des échantillons recueillis a été réalisée par absorption atomique sur des solutions contenant les poudres de coulis de ciment hydraté, préalablement oxydées à l'acide perchlorique (HClO_4), selon la norme ASTM G-25 (1983). Une fois les informations recueillies, pour suivre les variations de concentration des alcalis près du contact, des graphiques dont l'abscisse est la distance par rapport à l'interface (d) sont tracés puis analysés.

3.3 Caractérisation des propriétés de transfert de la zone de transition

Pour caractériser les propriétés de transfert de la zone de transition, deux nouvelles méthodes d'analyse, basées sur le flux de migration des ions, ont été utilisées. La première utilise la migration d'ions causée par un différentiel de concentration et la deuxième par un champ électrique de faible intensité.

L'objectif est de mesurer de façon directe ou indirecte le flux des ions traversant des éprouvettes de roche injectée dont, pour une même section, la quantité de pâte de ciment reste toujours la même; seuls le nombre et l'étendue des contacts roche-coulis changent (Fig. 3.10). En principe, si la zone de transition possède une diffusivité plus importante que celle du reste de la pâte, il en résultera une plus forte migration des ions pour les échantillons ayant le plus grand nombre de contacts roche-pâte de ciment.

De plus, pour évaluer les propriétés de transfert de la zone de transition, des mesures sur des éprouvettes constituées essentiellement de pâte de ciment durci ou de roche sont réalisées (Fig. 3.11).

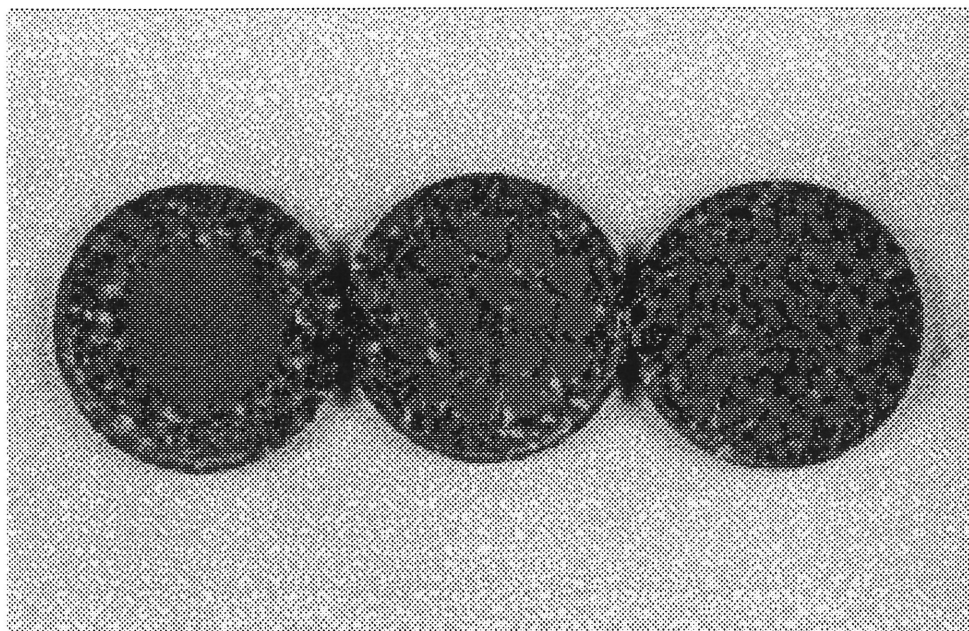


Figure 3.10 - Représentation des éprouvettes de roche injectée

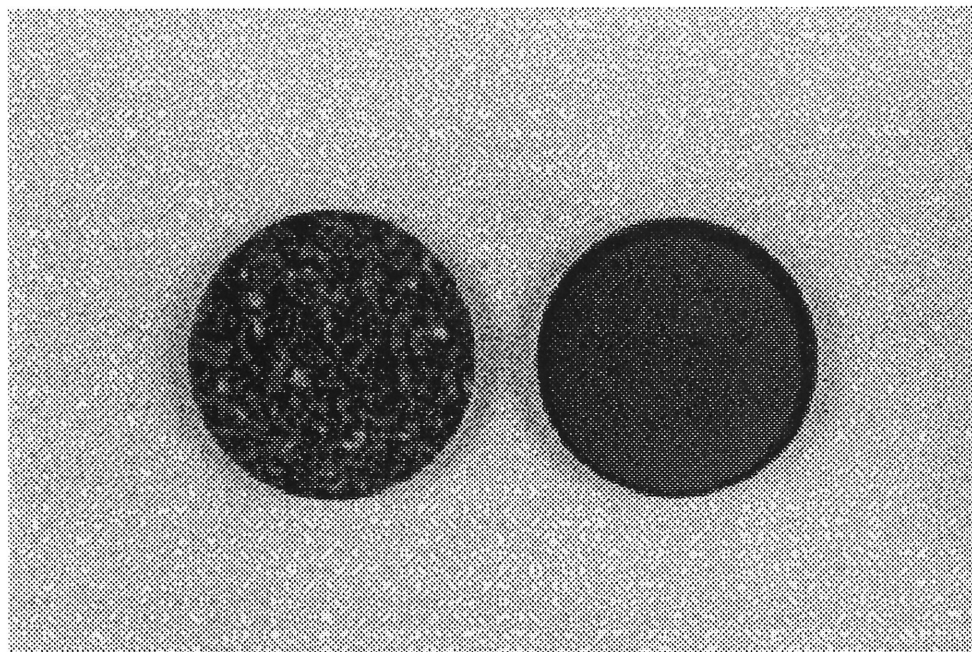


Figure 3.11 - Représentation des éprouvettes de roche et de coulis

3.3.1 Méthode d'analyse par diffusion des ions chlore

La migration des ions en solution est reliée essentiellement à un gradient de concentration. Ce phénomène est exprimé par la première loi de Fick [FREEZE et CHERRY, 1979]:

$$F_x = -D \, dC/dx \quad (3-8)$$

où F_x : flux des ions dans la direction x , exprimé en mole $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ de l'ion
 dC/dx : gradient de concentration, exprimé en mole cm^{-4}
 D : coefficient de diffusion, exprimé en cm^2s^{-1}

Dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion (D) tient compte de la porosité du milieu ainsi que de l'adsorption des ions par le milieu poreux. En principe, il est préférable d'utiliser un coefficient de diffusion dite apparente (D^*), dont la valeur tient compte des phénomènes de retard (précipitation et adsorption). Étant donné la difficulté de mesurer ces phénomènes, pour l'ensemble des essais, nous considérons que les phénomènes de retard sont négligeables et que :

$$D^* = D \quad (3-9)$$

Pour connaître le coefficient de diffusion apparente, on utilise des cellules à double réservoirs (de volumes V_1 et V_2), contenant des solutions de concentration C_1 et C_2 en ions chlore, séparés au centre par un échantillon de section (A) et d'épaisseur (L) connues (Fig. 3.12). Selon PAGE et coll. [1981], le flux F_x pénétrant dans le réservoir V_2 est donné par :

$$F_x = V_2/A \, dC_2/dt \quad (3-10)$$

en incluant l'équation (3-8) dans (3-10), on obtient, en régime établi :

$$dC_2/dt = D^*A(C_1 - C_2)/LV_2 \quad (3-11)$$

qui s'écrit, avec la condition aux limites $C_1 \gg C_2$:

$$dC_2 = D^*AC_1 \, dt/V_2L \quad (3-12)$$

où dC_2 : accroissement de concentration en ion Cl^- dans le compartiment aval pendant l'intervalle de temps dt

Le coefficient de diffusion apparente (D^*) est la caractéristique des propriétés de transfert que nous utilisons comme base de comparaison entre les échantillons.

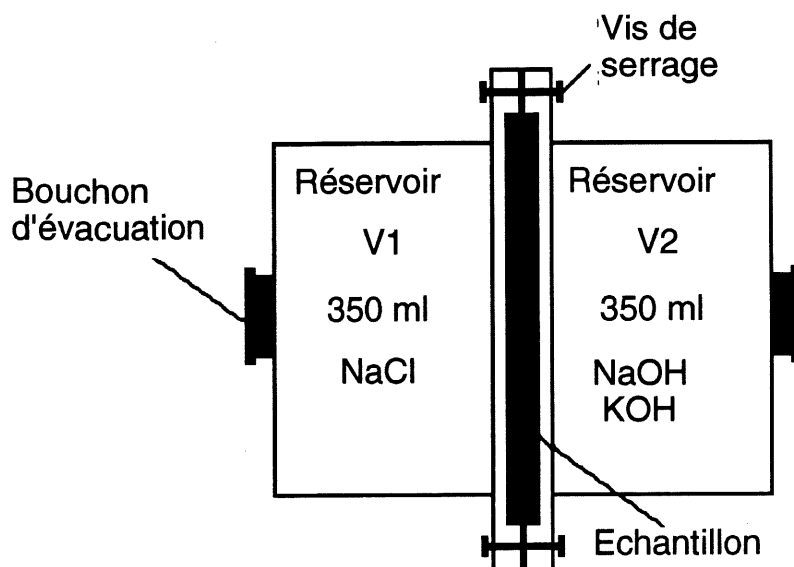


Figure 3.12 - Représentation de la cellule de migration par diffusion ionique

a) *Description de l'essai*

Huit échantillons servent à cet essai :

- un disque de roche granitique (R);
- un disque de coulis de ciment (P);
- deux disques de roche préalablement percés d'un trou de 50 mm de diamètre puis injectés de coulis de ciment (T_1);
- deux disques de roche préalablement percés de 11 trous de 15 mm de diamètre puis injectés de coulis de ciment (T_{11});
- deux disques de roche préalablement percés de 69 trous de 6 mm de diamètre puis injectés de coulis de ciment (T_{69}).

Toutes les éprouvettes étaient sous forme de disque circulaire de 110 mm de diamètre et d'environ 3,50 mm d'épaisseur. Dans les cellules de diffusion, la section (A) qui permet un écoulement des ions est de 90 mm. Le tableau 3.2 donne les caractéristiques physiques de chacune de ces éprouvettes.

TABLEAU 3.2 - CARACTÉRISTIQUES DES ÉPROUVETTES POUR LES ESSAIS DE DIFFUSION IONIQUE

Type d'éprouvette	Nombre de trou	Diamètre des trous (mm)	Épaisseur (L) des éprouvettes (mm)	Surface de la roche disponible à l'écoulement (cm ²)	Surface du coulis disponible à l'écoulement (cm ²)
roche (R)	--	--	3,5	63,61	--
pâte (P)	--	--	3,2	--	63,61
RP-T _{1A}	1	50	3,6	43,98	19,63
RP-T _{1B}	1	50	3,9	43,98	19,63
RP-T _{11A}	11	15	3,5	44,17	19,44
RP-T _{11B}	11	15	3,65	44,17	19,44
RP-T _{69A}	69	6	3,95	44,10	19,51
RP-T _{69B}	69	6	3,65	44,10	19,51

L'injection des éprouvettes se fait à l'aide d'un réservoir, fermé hermétiquement, préalablement rempli de coulis, dans lequel on retrouve une entrée (partie supérieure) permettant d'appliquer une pression d'air et une sortie (partie inférieure) permettant au coulis de s'écouler librement vers les moules d'injection (Fig. 3.13). Les éprouvettes sont disposées à l'intérieur des moules de sorte que les trous dans la roche soient à la verticale pour favoriser un remplissage parfait de ceux-ci. La pénétration du coulis à l'intérieur des moules se fait par la base pour minimiser l'entraînement de bulles d'air et favoriser leur évacuation s'il y a lieu.

Après injection des éprouvettes, celles-ci sont mûries 7 jours à 100% h.r. puis placées dans de l'eau saturée en chaux pendant 3 jours. Par la suite, elles sont désaérées sous l'eau pendant 16 heures avant leur mise en place dans les cellules de diffusion.

Au début de l'essai, les deux compartiments sont remplis avec une solution aqueuse de NaOH (1 g/L) et de KOH (20 g/L), solution à pH 13 utilisée pour éviter un lessivage trop prononcé des minéraux constituant le coulis de ciment. De plus, dans le compartiment amont (V₁), on introduit des chlorures (sous forme de NaCl) à une concentration de 20 g de Cl⁻ par litre.

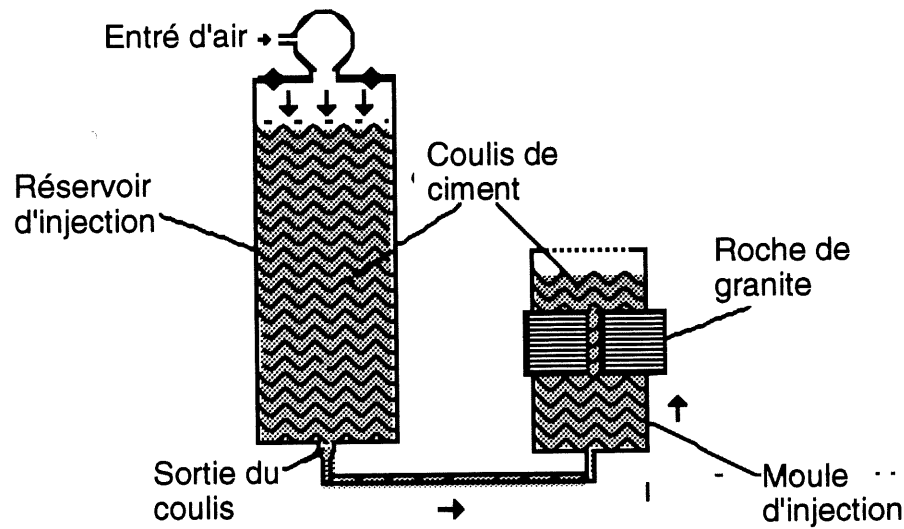


Figure 3.13 - Représentation du montage servant à l'injection des coulis dans la roche

Durant l'essai, d'une durée d'environ 3 mois, le compartiment aval est vidangé à plusieurs reprises pour des analyses, puis rechargé avec une nouvelle solution de même composition initiale de KOH et de NaOH. De plus, la solution amont n'est jamais changée lors des essais. Toutes les mesures des concentrations en ions chlore des solutions sont faites par potentiométrie.

3.3.2 Analyse par champ électrique de faible intensité

Le deuxième type d'essai que nous utilisons est basé sur la migration des ions chlore sous l'action d'un champ électrique constant. La relation mathématique entre le flux de migration est donnée par l'équation de Nernst-Plank [BOCKRIS et REDDY, 1970] :

$$F_x = D C z F X / RT - D dC/dx \quad (3-13)$$

- où F_x : flux des ions Cl^- dans la direction x , exprimé en mole $cm^{-2} s^{-1}$ de Cl^-
 dC/dx : gradient de concentration exprimé en mole cm^{-4}
 D : coefficient de diffusion apparente exprimé en $cm^2 s^{-1}$
 C : concentration des ions Cl^- , au point x , exprimée en mole cm^{-3}

- zF : charge portée par une mole d'ions exprimée en coulomb mole⁻¹
 X : champ électrique exprimé en volt cm⁻¹
 R : constante des gaz parfaits exprimée en joule K⁻¹ mole⁻¹
 T : température exprimée en degré K

Des cellules à deux réservoirs contenant des électrodes d'acier inoxydable ont été fabriquées (Fig. 3.14).

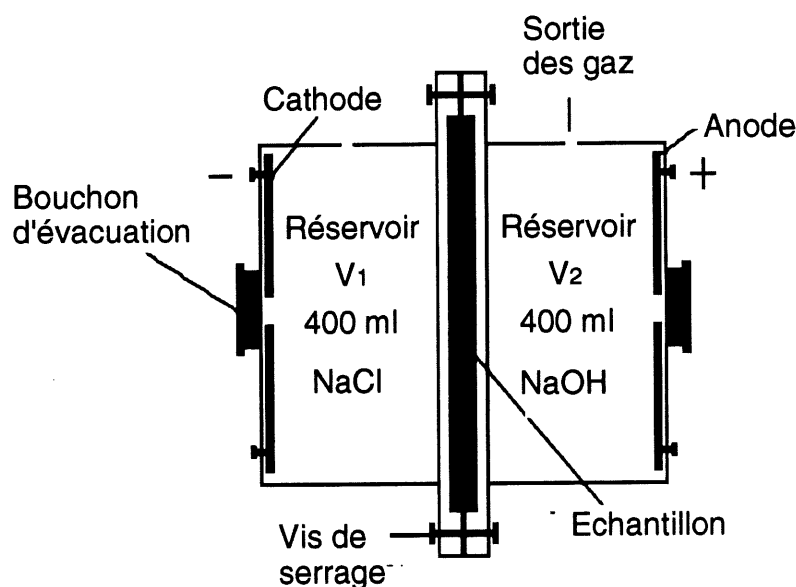


Figure 3.14 - Représentation de la cellule de migration par champ électrique

La particularité de ce type d'essai est que, sous l'influence d'un champ électrique constant, un courant électrique (i) est produit par la migration des ions à l'intérieur de l'échantillon. Puisque le flux de migration est en partie fonction de la diffusivité du milieu, nous caractérisons les échantillons à partir de ce courant électrique. De plus, afin de quantifier la contribution de la zone de contact par rapport au reste du coulis de ciment durci (comme paramètre de comparaison entre les éprouvettes), nous utilisons la densité de courant (I) :

$$I = i/S \quad (3-14)$$

- où I : densité de courant exprimée en A cm⁻²
 i : courant électrique exprimé en A
 S : surface d'écoulement exprimée en cm²

C'est-à-dire que, plus la densité de courant est élevée, plus le milieu est perméable.

a) *Description de l'essai*

Cinq échantillons sont préparés pour cet essai :

- un disque de roche granitique;
- un disque de coulis de ciment;
- un disque de roche préalablement percé d'un trou de 50,8 mm (2 pouces) de diamètre puis injecté de coulis de ciment (T₁);
- un disque de roche préalablement percé de 16 trous de 12,7 mm (1/2 pouce) de diamètre puis injectés de coulis de ciment (T₁₆);
- un disque de roche préalablement percé de 64 trous de 6,35 mm (1/4 pouce) de diamètre puis injectés de coulis de ciment (T₆₄).

Tous les échantillons sont des disques de 95 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur. Le tableau 3.3 donne un résumé des caractéristiques des échantillons.

TABLEAU 3.3 - CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS POUR LES ESSAIS PAR CHAMP ÉLECTRIQUE

Type d'éprouvette	Nombre de trou	Diamètre des trous (mm)	Épaisseur (L) des échantillons (mm)	Surface de la roche disponible à l'écoulement (cm ²)	Surface de la pâte disponible à l'écoulement (cm ²)
roche (R)	--	--	10	56,74	--
pâte (P)	--	--	10	--	56,74
roche-pâte (T ₁)	1	50,8	10	36,47	20,27
roche-pâte (T ₁₆)	16	12,7	10	36,47	20,27
roche-pâte (T ₆₄)	64	6,35	10	36,47	20,27

Au début de l'essai, le compartiment amont (V₁) (Fig. 3.14), situé du côté de la cathode, est rempli avec une solution chargée en chlorures (sous forme de NaCl), à une concentration de 18,20 g/L de Cl⁻. Le deuxième compartiment V₂, situé du côté de l'anode, est rempli avec une solution aqueuse de NaOH (30 mL/L, 10N). Tout au long de l'essai, la différence de potentiel appliqué aux bornes des électrodes est de 5 volts, ce qui, selon la configuration du montage, représente un champ électrique de 0,237 volt/cm. Le choix d'un faible champ électrique a pour

but de diminuer les possibilités d'augmentation de température ce qui fausseraient les résultats. De plus, afin de maintenir constant le plus longtemps possible le gradient de concentration dC/dX à l'intérieur des cellules, on vidange les deux réservoirs durant l'essai.

3.4 Matériaux utilisés

Le type de roche utilisé pour l'ensemble des travaux était du granite gris, dont le diamètre moyen des grains était d'environ 2,5 mm. Pour la majorité des essais, le granite utilisé provenait de la région de Bebee, au sud du Québec. Seul le granite utilisé pour les essais par diffusion ionique provenait de France.

Plusieurs types de ciment Portland ont été utilisés dans le cadre de ces travaux de recherche :

- un ciment ordinaire (CPA 55);
- un ciment ordinaire (type 10);
- un ciment résistant aux sulfates (type 50);
- un ciment rebroyé, résistant aux sulfates (type 50r);
- un ciment ultrafin (Blue Circle).

Les caractéristiques chimiques de ces matériaux sont présentées dans le tableau 3.4. De même, les distributions granulométriques sont présentées à la figure 3.15.

Pour l'étude des facteurs qui affectent la zone de transition, on a utilisé de la fumée de silice ainsi que du superplastifiant à base de sulfonate de naphthalène (Disal). De plus, un agent expansif à base de poudre d'aluminium a été utilisé afin d'étudier l'effet du gonflement du coulis sur la zone de transition.

TABLEAU 3.4 - CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES CIMENTS ET DE LA FUMÉE DE SILICE (%)

Type de ciment	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Perte au feu	Insoluble	Chaux libre	Finesse (m ² /kg)
Type 10	20,8	4,1	3,1	63,4	2,5	2,9	0,24	0,80	1,6	0,7	0,5	338
CPA 55	21,4	5,3	2,3	64,0	1,4	2,98	0,04	0,49	1,02	--	--	320
Type 50	21,9	3,9	4,2	64,8	1,7	2,0	0,23	0,66	1,3	0,48	0,34	363
Type 50 rebroyé	21,6	3,1	4,0	61,4	4,4	2,1	0,4	0,5	1,3	--	--	600
Blue Circle	20,2	5,5	2,2	65,3	0,9	3,1	0,2	0,6	--	--	--	900
Fumée de silice	94,0	0,8	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,8	2,8	--	--	18000

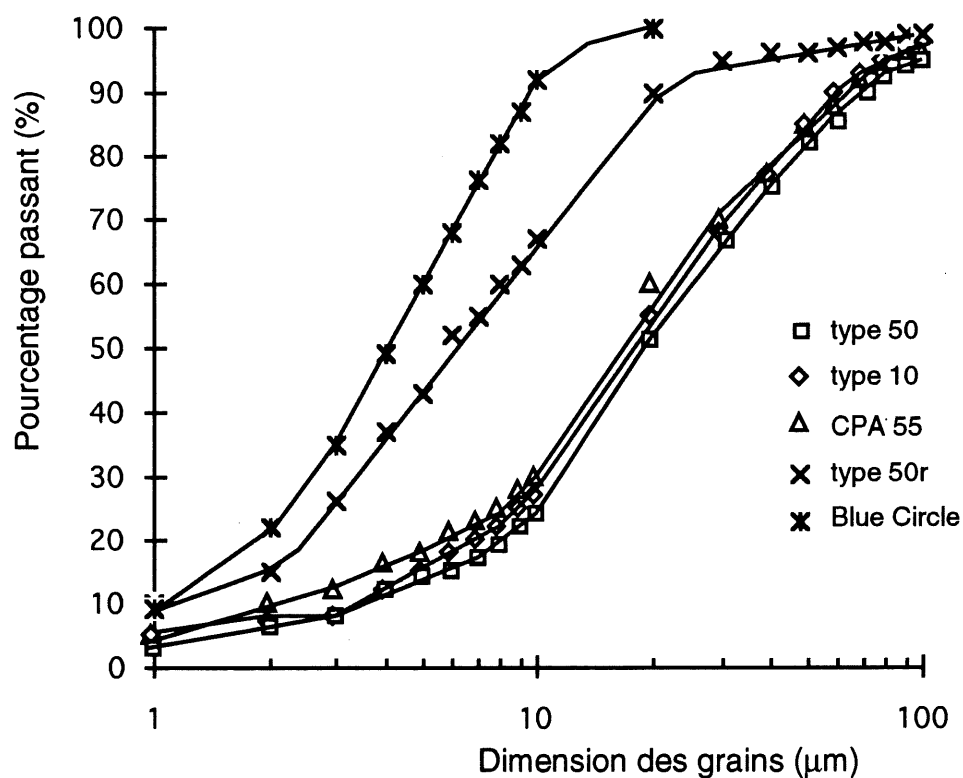


Figure 3.15 - Distribution granulométrique des ciments

CHAPITRE 4

ÉTUDE DE LA MINÉRALOGIE ET DE LA MICROSTRUCTURE GÉNÉRALE DE LA ZONE DE TRANSITION

4.1 Introduction

Selon la documentation, il existe plusieurs modèles qui décrivent la minéralogie et la micro-structure générale de la zone de transition roche/coulis de ciment ordinaire. Ces modèles diffèrent principalement par la présence d'un film de C-S-H continu au contact de la roche, par l'orientation préférentielle des cristaux de CH (soit horizontale ou verticale), par le développement en épitaxie des cristaux de CH dans la zone de transition et, finalement, par la présence d'ettringite en contact direct avec la roche et en forte concentration derrière cette zone.

Afin de mettre en lumière le modèle le plus représentatif de cette zone, plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées en parallèle. Ainsi, nous tenterons de voir si la combinaison de ces techniques d'analyse permet d'obtenir une image spatiale (3 dimensions) mieux détaillée de la zone de transition. Dans l'ordre d'utilisation, nous avons employé :

- la microscopie électronique à balayage (MEB);
- la diffraction aux rayons X sur solide (DRX-solide);
- la diffraction aux rayons X sur poudre (DRX-poudre);
- l'analyse thermogravimétrique (ATG).

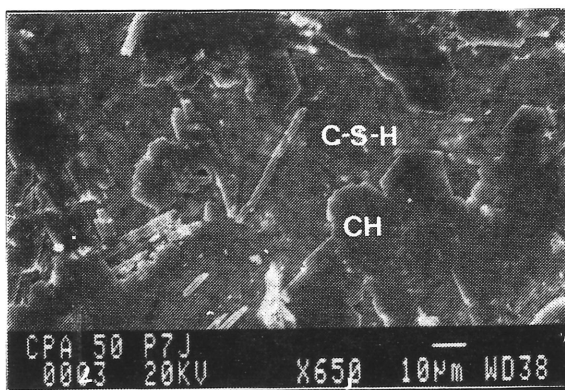
4.2 Description des coulis de ciment utilisés

Pour la plupart des essais, deux types de ciment portland ordinaires ont été utilisés : un ciment français CPA 55 et un ciment canadien de type 10 (Tableau 3.4). Les coulis de ciment fabriqués avaient un rapport eau/ciment de 0,50 et les analyses ont été réalisées sur des éprouvettes ayant passé 7 jours en chambre humide (100% h.r.). Pour l'ensemble de ces essais, la densité des coulis a été calculée et estimée à 1,8 g/cm³ (Annexe A). Le support de roche utilisé comme contact avec les coulis était un granite provenant de la ville de Beebe (Québec) Canada.

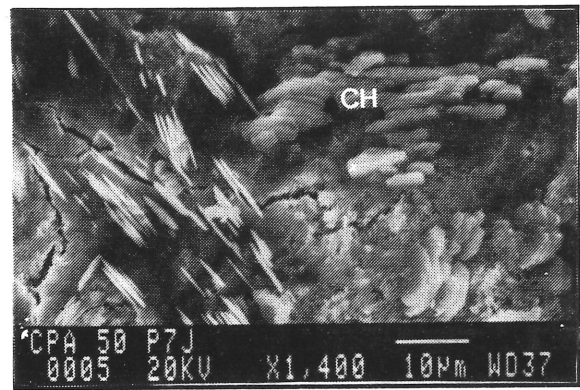
4.3 Présentation des résultats

4.3.1 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

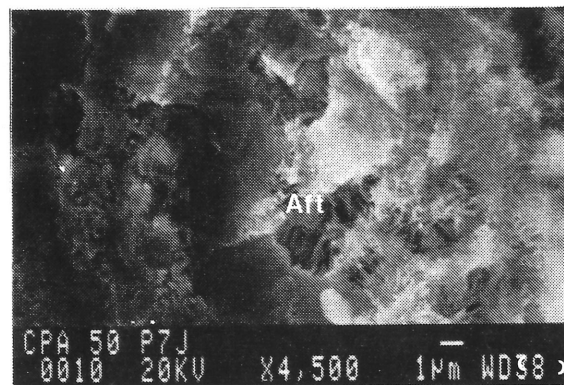
Pour le coulis fait avec le ciment CPA 55, on observe sur la pâte directement en contact avec la roche de larges cristaux de CH relativement bien formés avec leur plan (001) principalement orienté de façon parallèle à la surface de contact (Fig. 4.1a). De même, on note la présence d'environ 10% de cristaux de CH ayant un plan (001) perpendiculaire au contact (Fig. 4.1b). Derrière ces cristaux, lesquels ont une épaisseur approximative de 0,5 à 1 μm , on remarque la présence d'un film non continu de C-S-H riche en calcium et la présence de plusieurs régions riches en Aft entremêlées dans ce film (Fig. 4.1c).



(a)



(b)

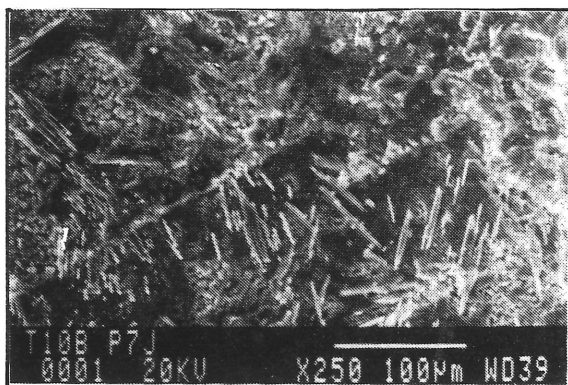


(c)

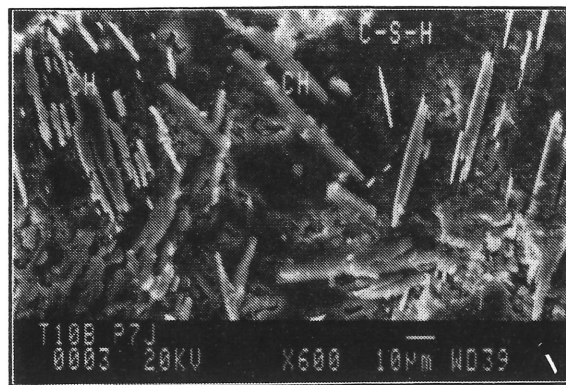
Figure 4.1 - Observation par MEB de l'interface roche/coulis de ciment CPA 55

La zone de contact du coulis fait avec le ciment de type 10 présente une microstructure différente de celle observée précédemment. On remarque de petits cristaux mal formés de CH avec leur plan (001) parallèle à l'interface (Fig. 4.2a). Cependant, la plupart des cristaux de CH obser-

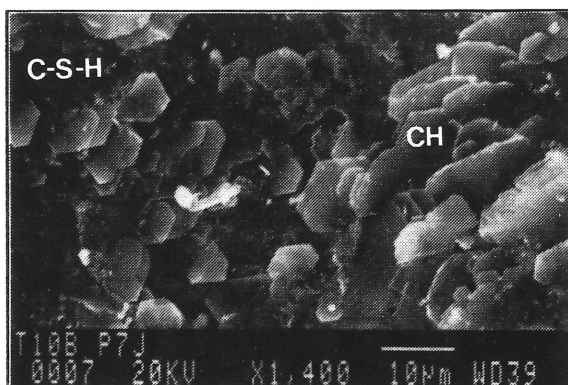
vés apparaissent orientés de façon perpendiculaire à l'interface ou orientés au hasard dans la pâte (Fig. 4.2b). Dans certains cas, on retrouve même des cristaux de CH qui paraissent croître à partir du film non continu de C-S-H (Fig. 4.2c). Finalement, comme pour le ciment français, on note la présence d'Aft à l'interface, mais qui semble plutôt croître légèrement derrière le film de C-S-H (Fig. 4.2d).



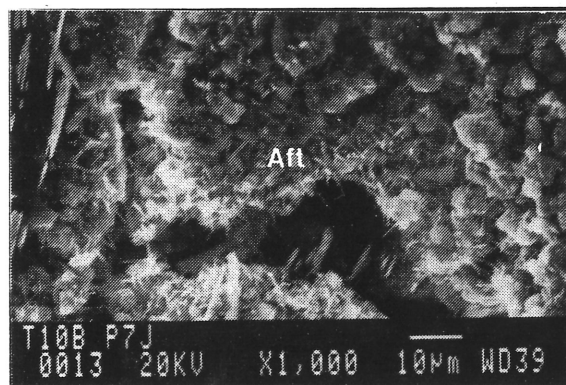
(a)



(b)



(c)



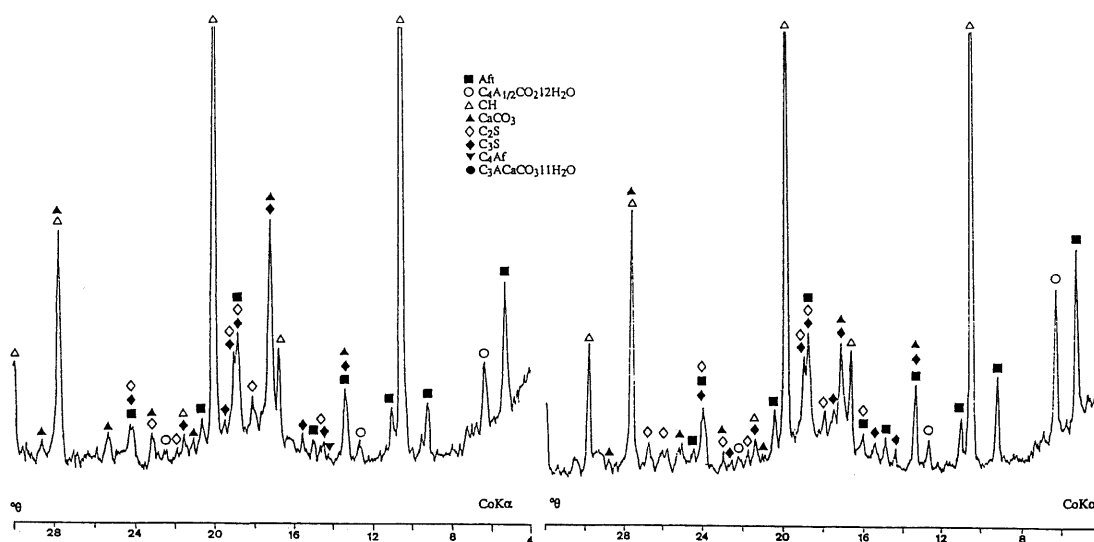
(d)

Figure 4.2 - Observation par MEB de l'interface roche/coulis de ciment de type 10

4.3.2 Observation par diffraction aux rayons X sur solide (DRX-solide)

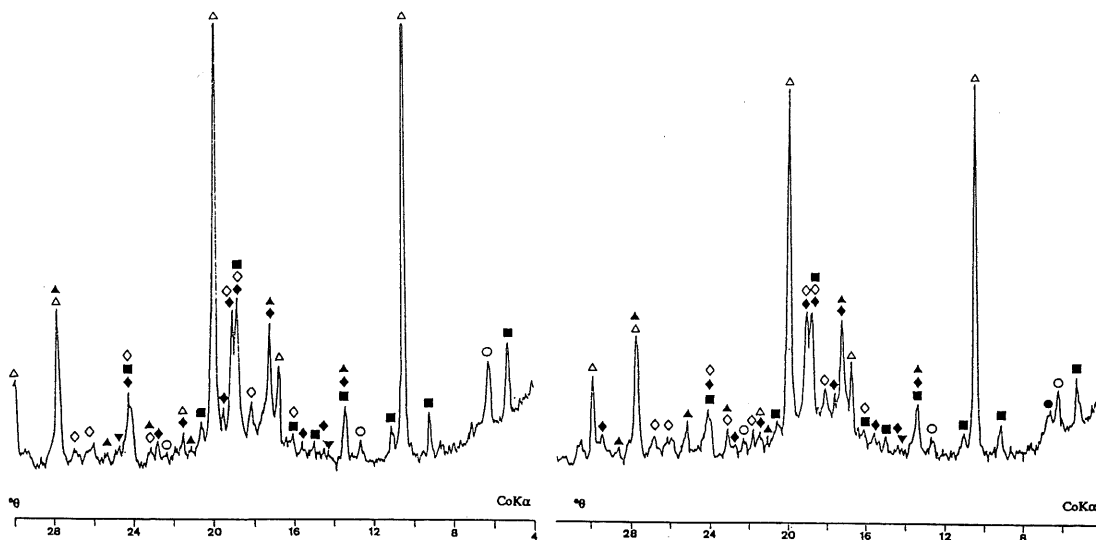
L'analyse par DRX-solide permet de déterminer qualitativement la minéralogie qui est présente dans la zone de transition. De plus, en partant du principe que les cristaux de CH tendent à avoir leur plan (001) parallèle à l'interface, cette technique d'analyse permet de caractériser la limite de cette orientation.

Selon les spectres de DRX-solide obtenus à partir des coulis de ciment de type 10 et CPA 55 (Fig. 4.3 et 4.4), les différentes phases de produits de ciment hydraté et anhydre, se trouvant directement au contact de la roche et au coeur des coulis, sont sensiblement les mêmes. La différence majeure réside dans le fait que les intensités des raies de diffraction aux rayons X des cristaux de CH, d'Aft et de carboaluminates hydratés sont, pour chacun des coulis, plus élevées à l'interface que dans le reste du coulis de ciment durci.



a) Interface

a) Interface



b) coulis

b) coulis

Figure 4.3 - Minéralogie de l'interface roche/coulis de ciment type 10

Figure 4.4 - Minéralogie de l'interface roche/coulis de ciment CPA 55

L'analyse de l'orientation préférentielle des cristaux de CH montre que le coulis de ciment CPA 55, directement au contact de la roche, a un indice d'orientation très élevé ($I_0 = 5,4$) comparé à celui du ciment canadien de type 10 ($I_0 = 2,3$) (Fig. 4.5 et 4.6).

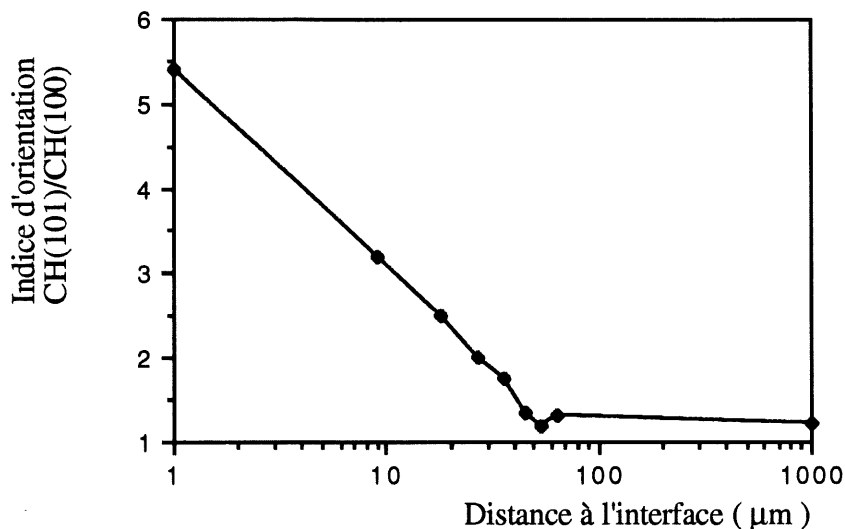


Figure 4.5 - Variation de l'indice d'orientation des CH par rapport à la distance à l'interface (CPA 55)

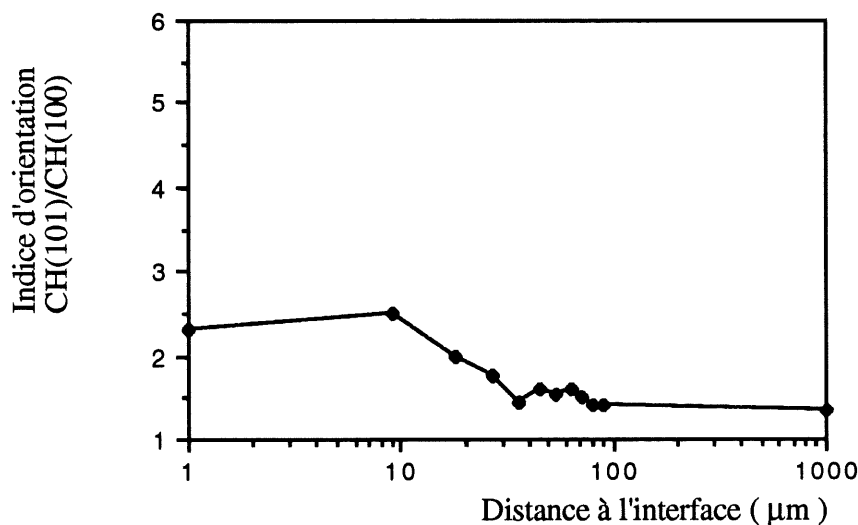


Figure 4.6 - Variation de l'indice d'orientation des CH par rapport à la distance à l'interface (type 10)

De plus, selon les graphiques, la limite d'orientation (d_0) du coulis de ciment CPA 55 est d'environ 60 μm, mais celle du coulis de ciment de type 10 est mal définie étant donné la faible orientation du CH dans cette zone. Ainsi, en se basant seulement sur ce seul critère, il serait possible que la zone de transition pour le contact roche/coulis de ciment de type 10 ne soit pas présente.

4.3.3 Diffraction aux rayons X sur poudre (DRX-poudre)

Les résultats obtenus au MEB et par DRX-solide ont montré que la zone de contact roche/pâte de ciment avait une minéralogie sensiblement la même, mais que la microstructure était différente. De plus, selon l'étude de l'orientation préférentielle du CH, la zone de transition aurait une épaisseur bien définie avec le ciment CPA 55, mais serait mal définie ou peut-être absente avec le ciment de type 10.

Puisque la zone de transition pour le coulis constitué avec le ciment de type 10 semble être peu existante, des analyses minéralogiques semi-quantitatives sur des poudres obtenues par des abrasions successives du contact roche/coulis de ciment ont été réalisées par diffraction aux rayons X afin de déterminer si cette zone est bel et bien présente à l'interface. Les phases hydratées du ciment de type 10 qui ont été étudiées sont le CH, l'AFt et le C-S-H.

Selon les résultats présentés aux figures 4.7 et 4.8, la zone de transition serait constituée de deux zones distinctes. Premièrement, on retrouve, dans les 15 à 20 premiers μm , au contact de la roche, une région où le CH et l'AFt sont en concentration plus élevée que celle trouvée ailleurs dans le reste de la pâte. Deuxièmement, derrière cette zone, on en retrouve une autre où ces mêmes minéraux sont en plus faible concentration que celle trouvée ailleurs dans le reste de la pâte, jusqu'à une valeur presque constante, aux environs de 150 μm .

La phase amorphe du C-S-H présente une signature opposée à celles du CH et de l'AFt (Fig. 4.9), c'est-à-dire que la concentration est plus faible au contact et augmente jusqu'aux environs de 85 μm , puis, finalement, diminue jusqu'aux environs de 150 μm pour rester constante.

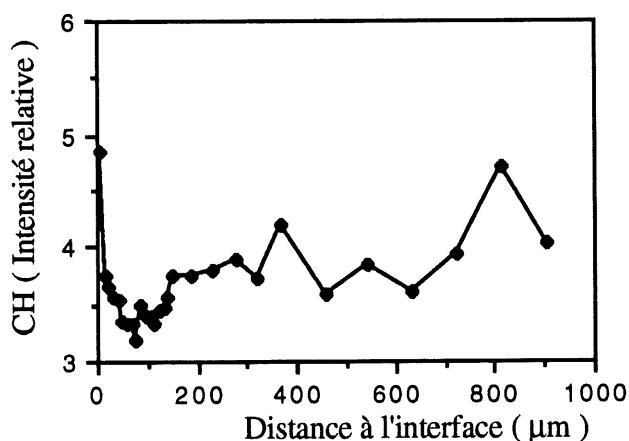


Figure 4.7 - Concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

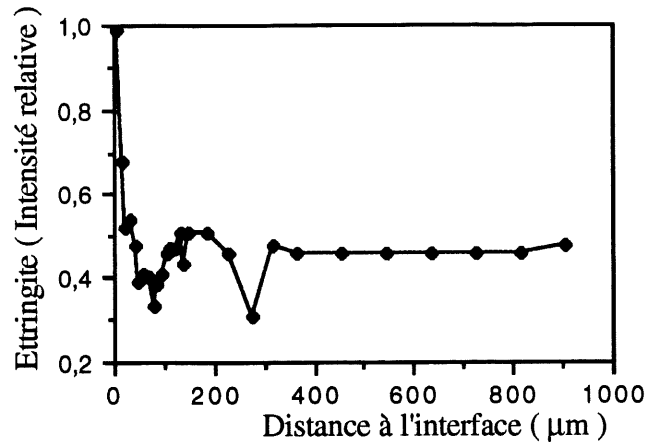


Figure 4.8- Concentration de l'AFt par rapport à la distance à l'interface

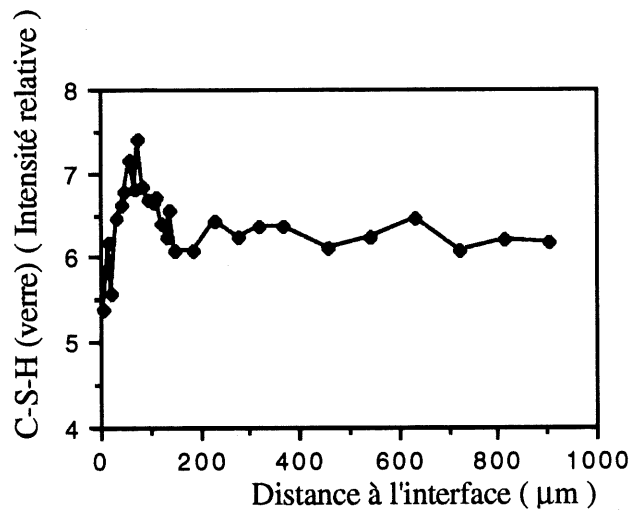


Figure 4.9 - Concentration du C-S-H par rapport à la distance à l'interface

4.3.4 Analyse quantitative par ATG

Afin de vérifier quantitativement les résultats obtenus par la DRX-poudre, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur environ 20 à 25 mg de poudre obtenus par des abrasions successives d'un échantillon roche/coulis de ciment de type 10.

Selon ces analyses (Fig. 4.10), les résultats confirment clairement ceux obtenus par la DRX-poudre. L'échantillon présente une forte concentration de CH en contact avec la roche, diminuant aux environs de 80 μm, puis remontant jusqu'aux environs de 150 μm. De plus, selon les variations du pourcentage de perte de masse (enregistré à 1000° C) par rapport au contact de la roche, le contenu de minéraux hydratés de ciment serait plus élevé à l'interface et diminuerait vers l'intérieur du coulis de ciment jusqu'à une valeur constante située aux environs de 140 μm (Fig. 4.11).

Il est intéressant de constater que la zone où la concentration en CH est la plus faible ne correspond pas à une zone de plus faible perte de masse. Cela indiquerait qu'il y aurait un ou d'autres produits d'hydratation présents dans cette zone et qui seraient en quantité probablement plus élevée que partout ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci. Selon les analyses faites par DRX-poudre, ce serait possiblement du C-S-H puisque c'est lui que l'on a retrouvé dans les analyses.

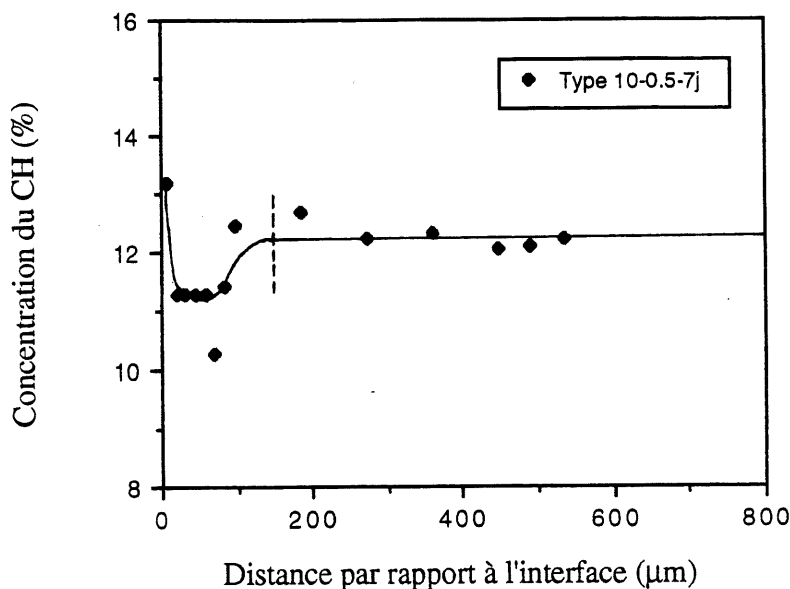


Figure 4.10 - Variations de la concentration du CH par rapport à la distance à l'interface (10-0.5-7j)

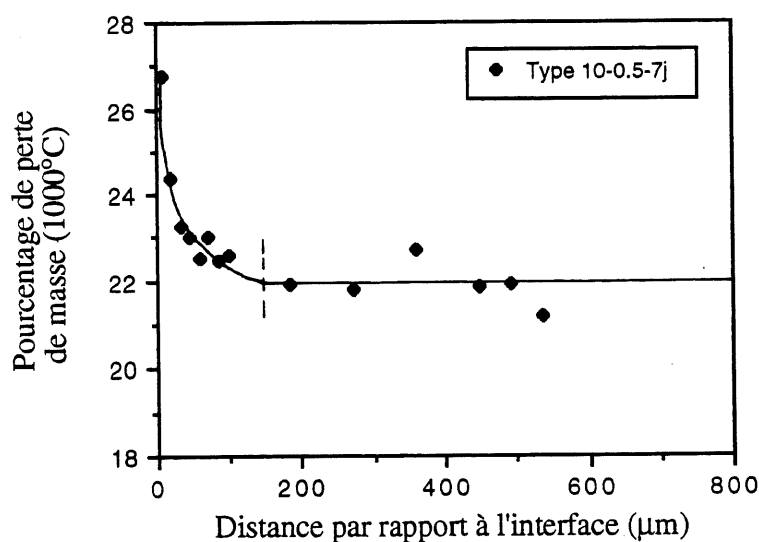


Figure 4.11 - Variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface (10-0.5-7j)

4.4 Représentation schématique de la zone de transition

Sur la base des résultats obtenus par MEB et DRX-solide, la zone de transition roche/coulis de ciment Portland ordinaire ne peut être réduite à un simple modèle minéralogique et microstructural. En effet, même si les analyses ont montré que la minéralogie des coulis de ciment ordinaire CPA 55 et de type 10, directement en contact avec la roche, était sensiblement la même, leur microstructure était par contre différente.

Cependant, certaines caractéristiques importantes peuvent être considérées :

- il y a une région riche en CH qui n'est pas continue au contact de la roche, dans laquelle les cristaux de CH peuvent être parallèles, perpendiculaires ou désorientés;
- derrière cette couche, on retrouve un film non continu de C-S-H, riche en calcium;
- les cristaux d'ettringite (AFt) se présentent parfois entremêlés dans le film de C-S-H ou derrière celui-ci;
- finalement, aucune présence de croissance en épitaxie des cristaux de CH vers l'intérieur des coulis, avec leur plan (001) parallèle à l'interface, n'a été observée.

Pour ce qui est de l'étendue ou de l'épaisseur de la zone de transition, les résultats des analyses par DRX-solide combinés à ceux des analyses par DRX et ATG sur des poudres ont montré que l'orientation préférentielle des cristaux de CH n'est pas un critère nécessaire ou suffisant à sa détermination. En fait, étant donné la faible orientation des cristaux de CH pour le coulis à base de ciment de type 10, il se peut, selon les bases de cette technique, que la zone de transition soit absente pour ce type de coulis. Cependant, les analyses semi-quantitatives et quantitatives par DRX et par ATG sur des poudres ont révélé la présence d'une zone d'environ 140 à 150 μm où les concentrations des produits hydratés du coulis de ciment durci étaient différentes.

De plus, selon les analyses plus détaillées de ces résultats, la zone de transition pourrait se caractériser en deux parties distinctes (Fig. 4.12) :

- une zone riche en CH et en AFt dans les 20 premiers μm ;
- une zone où ces minéraux seraient en concentration plus faible que dans le reste du coulis de ciment durci (20 à 150 μm).

Finalement, selon les résultats de DRX, la zone plus pauvre en CH et en AFt pour le coulis de ciment de type 10 (rapport E/C = 0,50) est une zone où la concentration en C-S-H serait probablement plus élevée que partout ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci.

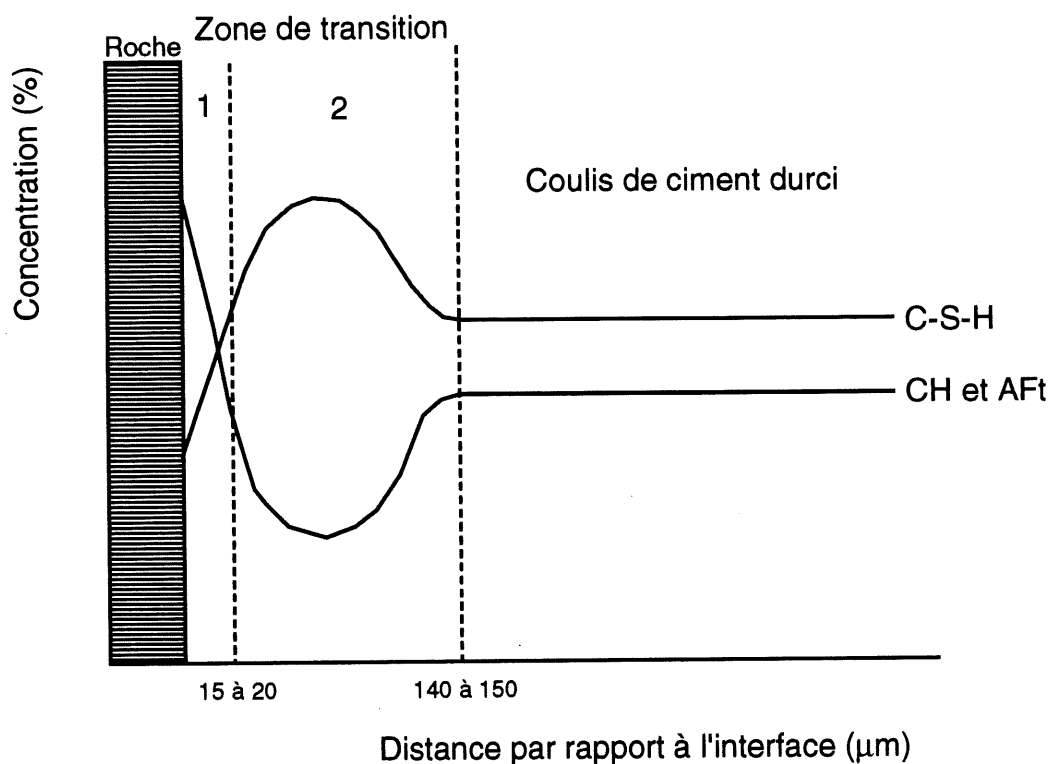


Figure 4.12 - Représentation générale de la distribution des minéraux dans la zone de transition

4.5 Conclusion

Selon l'ensemble des résultats recueillis, la zone de transition roche/coulis de ciment ordinaire ne peut être représentée par un simple modèle minéralogique et microstructural. Des analyses faites sur deux coulis de ciment Portland ordinaire (type 10 et CPA 55) ont montré que, même si la minéralogie observée dans la zone de transition était sensiblement la même, leur microstructure était différente. Selon les travaux de CARLES-GIBERGUES et coll. [1993], cette différence proviendrait du fait que le ciment Portland canadien (type 10) aurait une concentration plus élevée en anhydrite soluble et en hémihydrate par rapport au ciment Portland français (CPA 55). Ainsi, étant donné que ces minéraux se dissolvent plus rapidement que le gypse pour former de l'ettringite, le remplissage rapide de la zone de transition par l'ettringite aurait pour effet de laisser moins d'espace disponible à la cristallisation de la portlandite avec leur plan (001) parallèle à l'interface.

Pour le coulis à base de ciment de type 10 (rapport $E/C = 0,50$), dont la densité a été évaluée à $1,80 \text{ g/cm}^3$, l'épaisseur de la zone de transition est d'environ $150 \mu\text{m}$ et serait divisée en deux parties distinctes. La première, située dans les 20 premiers μm au contact de la roche, serait une région où le CH et l'Aft auraient des concentrations plus élevées que celles trouvées dans le reste du coulis de ciment durci. La deuxième serait une région où les concentrations de ces mêmes minéraux seraient plus faibles que celles trouvées dans le reste du coulis de ciment durci. De plus, selon les analyses semi-quantitatives par DRX, la concentration en C-S-H, dans la deuxième partie de la zone de transition, serait plus élevée que partout ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci.

De plus, les résultats ont montré que l'orientation préférentielle des cristaux de CH n'est pas un critère nécessaire ou suffisant pour déterminer la présence ou l'épaisseur de la zone de transition. En fait, les observations réalisées par DRX et par ATG sur des poudres recueillies par des abrasions successives de la zone de contact roche/coulis de ciment ont montré que la zone de transition se définirait probablement plus facilement comme étant un lieu où les concentrations des produits hydratés du ciment sont quantitativement différentes par rapport à celles du reste de la pâte. Ainsi, pour déterminer l'existence et l'épaisseur de la zone de transition, il suffirait de déterminer la limite de stabilisation des variations de concentration des produits de ciment hydraté plutôt que d'essayer de les déterminer à partir des limites de variation microstructurale exprimées par l'orientation préférentielle des cristaux de CH.

CHAPITRE 5

ÉTUDE DES PARAMÈTRES QUI AFFECTENT LA FORMATION DE LA ZONE DE TRANSITION

5.1 Introduction

Les résultats obtenus des analyses minéralogiques et microstructurales des deux coulis à base de ciment Portland ordinaire (CPA 55 et type 10) ont montré que la zone de transition roche/coulis de ciment ne peut être représentée schématiquement par un simple modèle. De plus, il a été observé que, même si les cristaux de CH ne présentaient pas d'orientation préférentielle au contact de la roche, la zone de transition pouvait quand même être présente.

Étant donné que l'un des objectifs de cette thèse est d'essayer de comprendre comment on peut diminuer ou annihiler la zone de transition, d'autres essais ont été réalisés sur différents types de coulis de ciment Portland afin de vérifier ou de compléter les connaissances sur les paramètres qui affectent sa formation.

La DRX et l'ATG sur des poudres de coulis de ciment durci, recueillies par des abrasions successives, ont montré qu'elles étaient, selon nous, les meilleures techniques d'analyse pour caractériser en 3 dimensions la zone de transition. Cependant, étant donné la grande quantité de poudre, et donc d'éprouvettes, nécessaire pour réaliser la DRX-poudre, la DRX-solide a été préférée pour sa plus grande facilité d'utilisation. Même si cette technique d'analyse ne peut donner une juste valeur des variations de concentration des minéraux, elle permet cependant d'obtenir qualitativement une bonne idée de celles-ci.

5.2 Description des paramètres étudiés

Pour étudier les facteurs responsables de l'hétérogénéité de la minéralogie et de la microstructure de la zone de transition, différents mélanges de coulis à base de ciment Portland ont été utilisés. Les paramètres qui ont été étudiés sont :

- le type de ciment;
- le rapport eau/ciment (E/C);
- la finesse du ciment;

- le temps de mûrissement;
- l'addition de fumée de silice;
- l'addition de superplastifiant;
- l'addition d'un agent expansif.

5.3 Description des ciments utilisés

Au total, quatre types de ciment Portland ont été utilisés pour réaliser cette étude :

- un ciment ordinaire de type 10 (T10);
- un ciment résistant aux sulfates de type 50 (T50);
- un ciment rebroyé de type 50 (T50r);
- un ciment modifié ultrafin de marque commerciale Blue Circle (BC).

Les caractéristiques physiques et chimiques des ciments sont présentées dans le tableau 3.4. De plus, le type de superplastifiant utilisé était à base de sulfonate de naphthalène et l'agent expansif était de la poudre d'aluminium dosée à 0,007% du poids de ciment.

L'ensemble des éprouvettes après leur mélange a été installé en chambre humide (100% h.r.) jusqu'à leur préparation pour analyse. Afin d'avoir une meilleure précision de l'épaisseur des tranches d'abrasion, la densité des coulis a été mesurée puis estimée à des valeurs constantes (Annexe A). Pour toutes les analyses, le support de roche utilisé comme contact avec les coulis était du granite provenant de Beebe, au Québec.

5.4 Présentation des résultats

5.4.1 Rôle du type de ciment

Pour étudier les effets du type de ciment sur la formation de la zone de transition, deux coulis à base de ciment de type 10 et de type 50 ont été utilisés. La principale différence entre ces deux types de ciment réside dans le fait que le ciment de type 50 possède beaucoup moins de C_3A et plus de C_2S que le ciment de type 10. Les coulis avaient un rapport eau/ciment de 0,50 et leur densité a été calculée et estimée à $1,8 \text{ g/cm}^3$ (Annexe A). Avant leur préparation pour analyse, tous les échantillons ont mûri 7 jours en chambre humide (100% h.r.).

Selon les spectres de DRX-solide des coulis de ciment de type 10 et de type 50 (Fig. 5.1 et 5.2), les minéraux hydratés des deux coulis sont sensiblement les mêmes au contact de la roche. C'est-à-dire que, dans les deux cas, on retrouve la présence de C-S-H, de portlandite (CH), d'ettringite (AFt) et d'aluminates hydratés. Même si l'on note l'apparition de $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ seulement avec le coulis de ciment de type 50, on ne peut rien conclure avec ce minéral étant donné qu'il est un sous-produit de la carbonatation du $\text{C}_4\text{A} \cdot 1/2\text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci pourrait avoir été engendré lors de la préparation des échantillons, avant leur analyse [OLLIVIER, 1981].

En se basant qualitativement sur l'intensité des raies de diffraction aux rayons X, on remarque que le coulis de ciment de type 50 développe possiblement plus de CH à l'interface, mais moins d'AFt que le coulis de ciment de type 10. Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que le ciment de type 10 possède plus de C_3A que le ciment de type 50 et que ce minéral est à la base même de la formation de l'ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$).

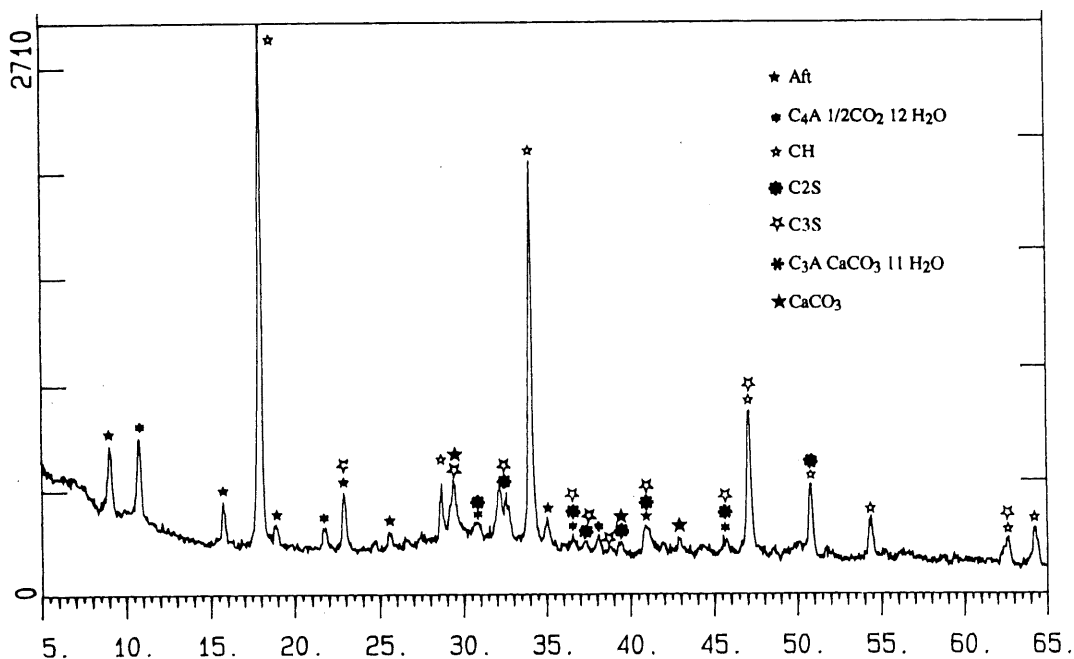


Figure 5.1 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

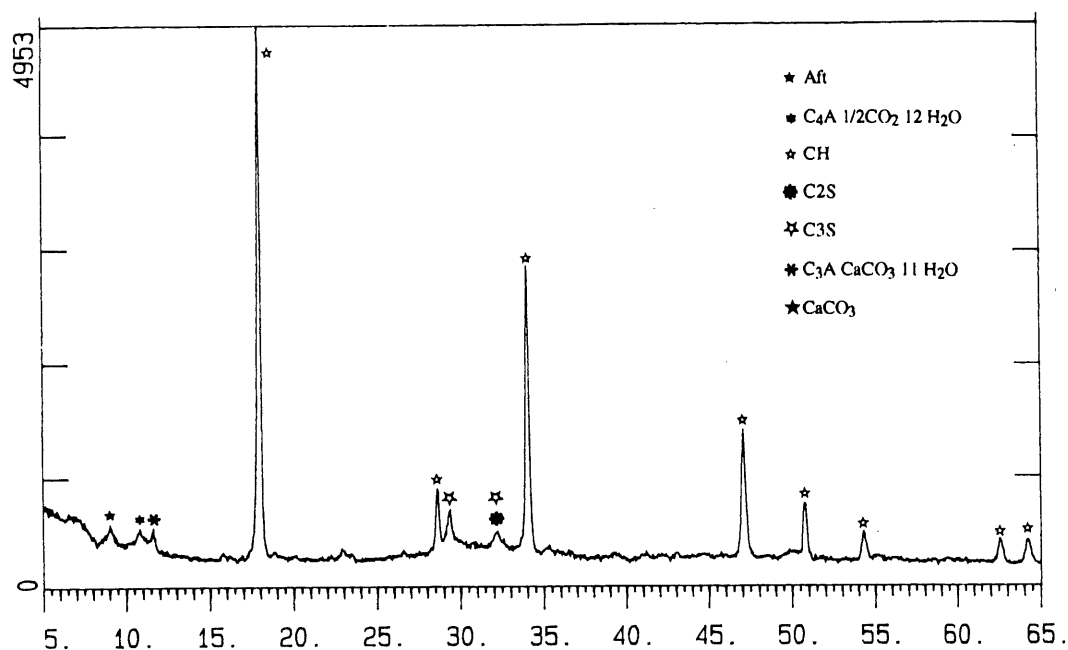


Figure 5.2 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 50, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

Selon les spectres de DRX-solide pris au coeur des coulis (Fig. 5.3 et 5.4), on note que les aluminates hydratés sont absents dans le coulis à base de ciment de type 50. Cette observation confirme les résultats obtenus par OLLIVIER [1981], c'est-à-dire que les conditions d'hydratation du C_3A contrôleraient en grande partie la minéralogie de la zone de transition. Normalement, dans un coulis de ciment de type 50, où les quantités de C_3A sont faibles, les sulfates libérés par le gypse devraient contrôler assez bien l'hydratation de ce minéral. Cependant, dans le cas où la quantité d'eau est trop élevée dans le mélange, les réactions d'hydratation deviennent trop importantes par rapport à la quantité d'ions sulfate présente en solution. Cette insuffisance en SO_4^{2-} aura donc pour effet de favoriser la formation d'aluminates hydratés. Ainsi, la seule raison qui pourrait expliquer la présence de ces minéraux à l'interface, et non dans le coulis de ciment de type 50, est que la quantité d'eau présente en début d'hydratation serait plus élevée au contact de la roche que dans le reste du coulis de ciment durci.

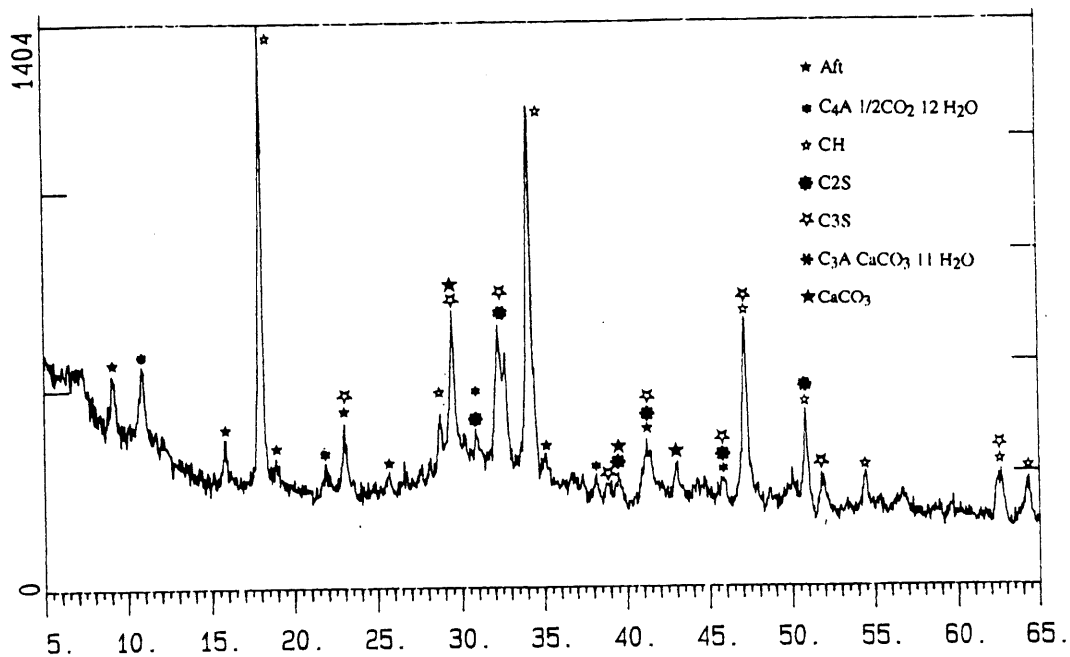


Figure 5.3 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

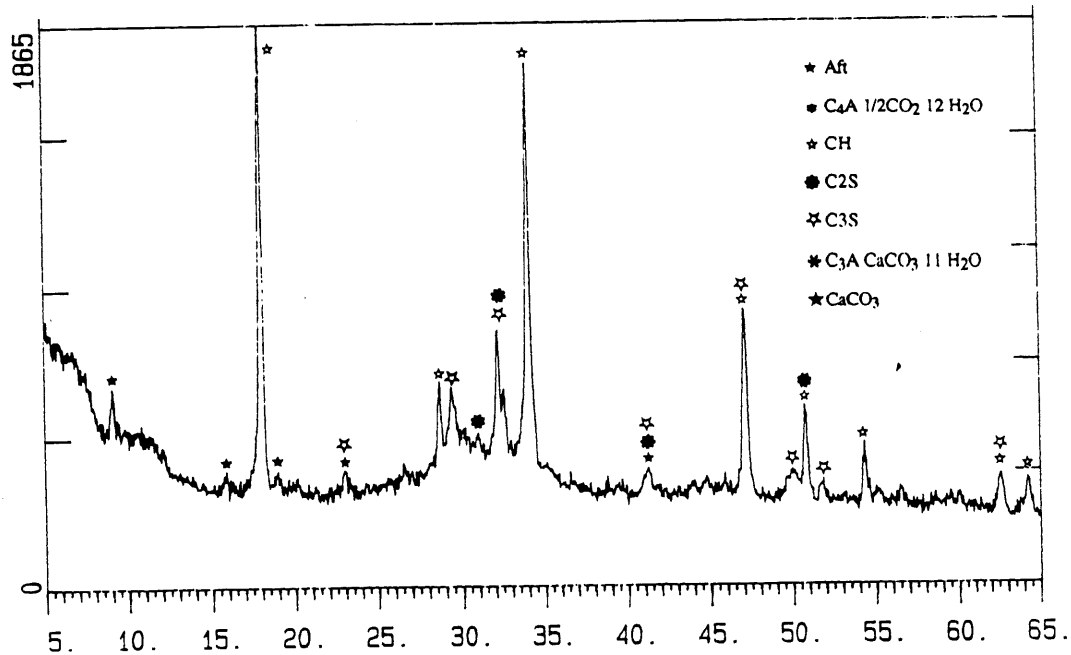


Figure 5.4 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 50, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

Les mesures des indices d'orientation (I_0) montrent qu'il y a peu d'orientation préférentielle des cristaux de CH à l'interface pour les deux coulis de ciment étudiés. Pour le coulis fabriqué avec du ciment de type 10, on retrouve un indice de 1,56 et avec celui fait avec du ciment de type 50, on retrouve un indice de 2,41. Il est possible que cette légère différence d'orientation soit due à la présence d'une plus forte concentration de CH à l'interface pour le coulis de ciment de type 50. Selon la représentation graphique, ces indices diminuent peu vers l'intérieur du coulis de ciment durci (Fig. 5.5) et rendent difficile et même impossible la détermination de leur limite d'orientation.

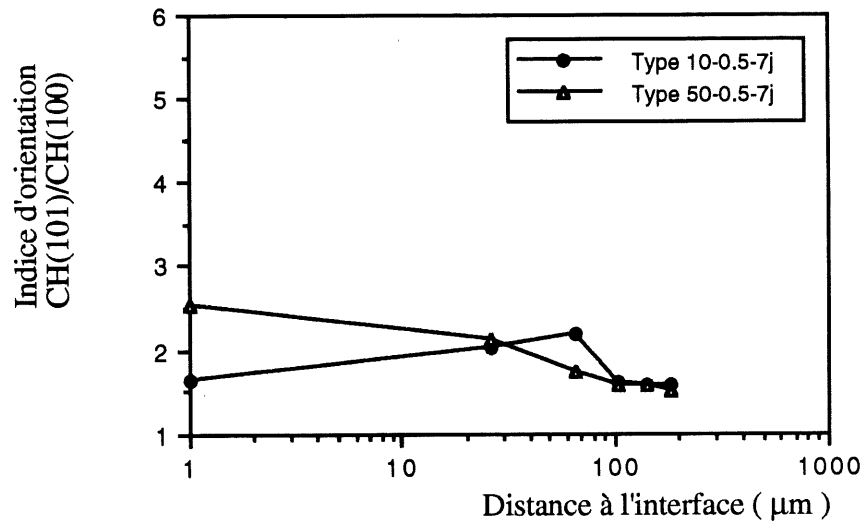


Figure 5.5 - Variation de l'indice d'orientation par rapport à la distance à l'interface (ciments de type 10 et 50, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

Les résultats des analyses d'ATG sur les poudres montrent que les courbes représentant les variations de concentration du CH près de la roche suivent les mêmes comportements pour les deux coulis de ciment étudiés (Fig. 5.6). En effet, on retrouve, en contact avec la roche, une zone d'environ 15 à 20 μm d'épaisseur dont la concentration en CH est plus élevée que partout ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci. Puis, derrière cette zone, on retrouve une autre zone d'environ 125 à 130 μm d'épaisseur où la concentration en CH est plus faible que partout ailleurs. La seule différence que l'on constate est que la limite des variations de concentration du CH semble être légèrement plus faible ($\approx 140 \mu\text{m}$) pour le coulis à base de ciment de type 50. Cependant, étant donné le peu d'écart entre ces deux valeurs, on peut considérer que la zone de transition, pour ces deux coulis, est sensiblement de même épaisseur.

Les analyses du pourcentage de perte de masse (1000°C) en fonction de la distance par rapport à l'interface (Fig. 5.7) montrent aussi le même type de comportement pour les deux coulis de ciment étudiés. On retrouve une plus forte concentration de minéraux hydratés du ciment au contact de la roche et, à mesure que l'on s'enfonce dans le coulis, elle se stabilise. De plus, selon ces ré-

sultats, il y aurait possiblement plus de minéraux hydratés du ciment à l'interface que dans le coeur du coulis pour le coulis à base de ciment de type 10 que pour celui à base de ciment de type 50. Cependant, la zone de stabilisation, ou la limite de la zone de transition, serait dans chacun des deux cas sensiblement la même, c'est-à-dire environ 140 à 150 μm .

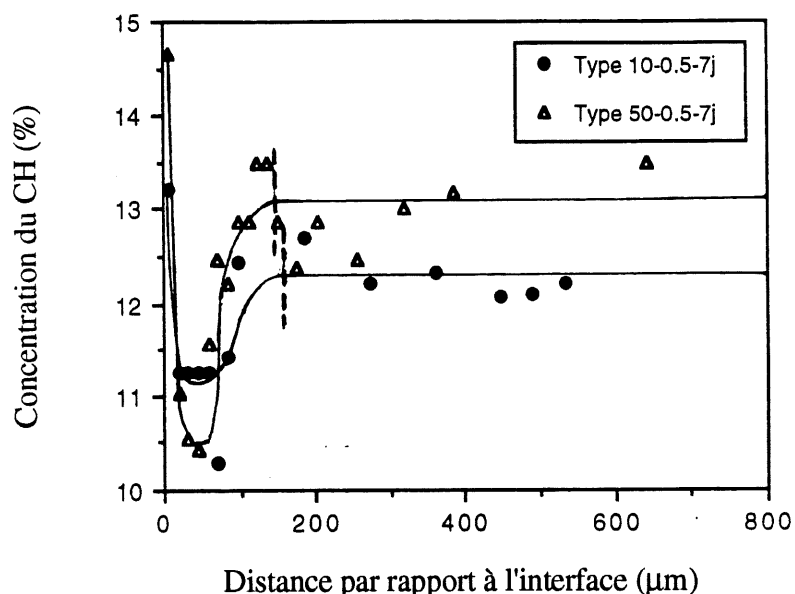


Figure 5.6 - Variation de la concentration du CH par rapport à la distance à l'interface (ciments de type 10 et 50, rapport E/C = 0,50, âge: 7 jours)

Comme suggéré par l'intensité des raies du CH sur les spectres de DRX-solide, la quantité de CH au contact et dans la pâte est plus élevée dans le coulis à base de ciment de type 50 que dans celui à base de ciment de type 10. Cependant, selon l'analyse des variations du pourcentage de perte de masse, le contenu de minéraux hydratés du ciment dans la zone de transition serait possiblement plus élevé pour le coulis de ciment de type 10 qu'avec le ciment de type 50, ce qui pourrait indiquer que d'autres minéraux tels l'ettringite et les aluminates hydratés connaîtraient une plus grande croissance au contact de la roche pour le coulis à base de ciment de type 10. La raison qui pourrait expliquer ce phénomène est tout simplement que ce ciment possède plus de C_3A que le ciment de type 50.

La combinaison des analyses obtenues par la DRX-solide et l'ATG-poudre avec les deux coulis à base de ciment Portland (type 10 et type 50) indique que la composition chimique des ciments ne modifie pas vraiment l'épaisseur de la zone de transition. Cependant, elle aurait pour effet de contrôler le contenu et la forme des minéraux hydratés dans la zone de transition. Comme mentionné par OLLIVIER [1981], les conditions d'hydratation du C_3A seraient une cause majeure des différences que l'on peut observer dans la minéralogie et la microstructure de cette zone.

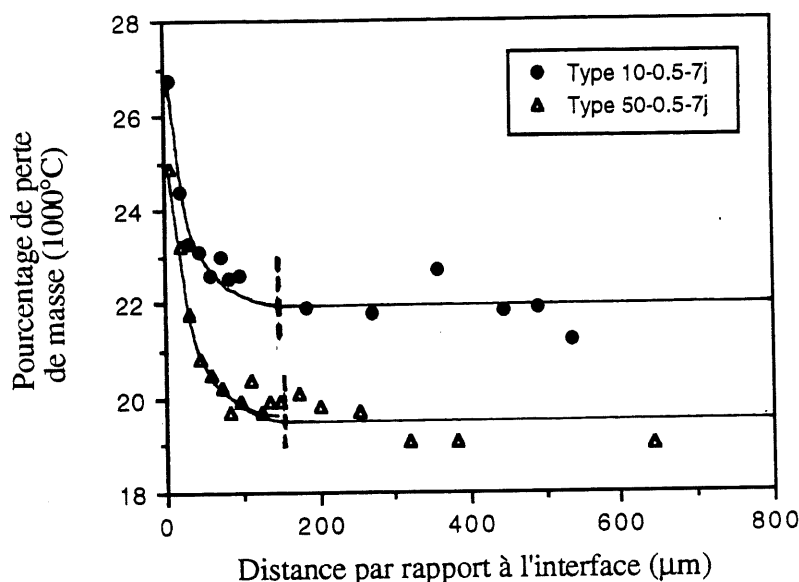


Figure 5.7 - Variation du pourcentage de perte de masse (1000° C) par rapport à la distance à l'interface (ciments de type 10 et 50, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

5.4.2 Rôle du rapport eau/ciment (E/C)

Pour étudier les effets du rapport E/C sur la formation de la zone de transition, trois coulis à base de ciment ordinaire de type 10 ont été utilisés. Les rapports E/C des coulis étaient de 0,30; 0,50 et 0,70 et leur densité a été calculée et estimée à 2,1; 1,8 et 1,3 (Annexe A). Avant leur préparation pour analyse, toutes les éprouvettes ont mûri 7 jours en chambre humide (100% h.r.).

Les spectres de DRX-solide des interfaces roche/coulis de ciment (Fig. 5.1, 5.8 et 5.9) montrent que les minéraux hydratés du ciment sont sensiblement les mêmes pour les coulis ayant des rapports E/C de 0,50 et de 0,70. Cependant, dans le cas du coulis ayant un rapport E/C de 0,30, on note que les aluminates hydratés sont absents, mais que, selon l'intensité des raies de diffraction aux rayons X, l'ettringite serait probablement en forte quantité à l'interface.

En comparant les spectres de DRX-solide entre le coeur des coulis de ciment (Fig. 5.2, 5.10 et 5.11) et ceux obtenus des interfaces, on remarque une baisse d'intensité des raies de diffraction des rayons X pour l'ensemble des produits hydratés du ciment. Cela pourrait signifier que, quel que soit le rapport E/C du coulis de ciment, la quantité de minéraux hydratés du ciment serait toujours plus élevée au contact de la roche que celle trouvée ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci.

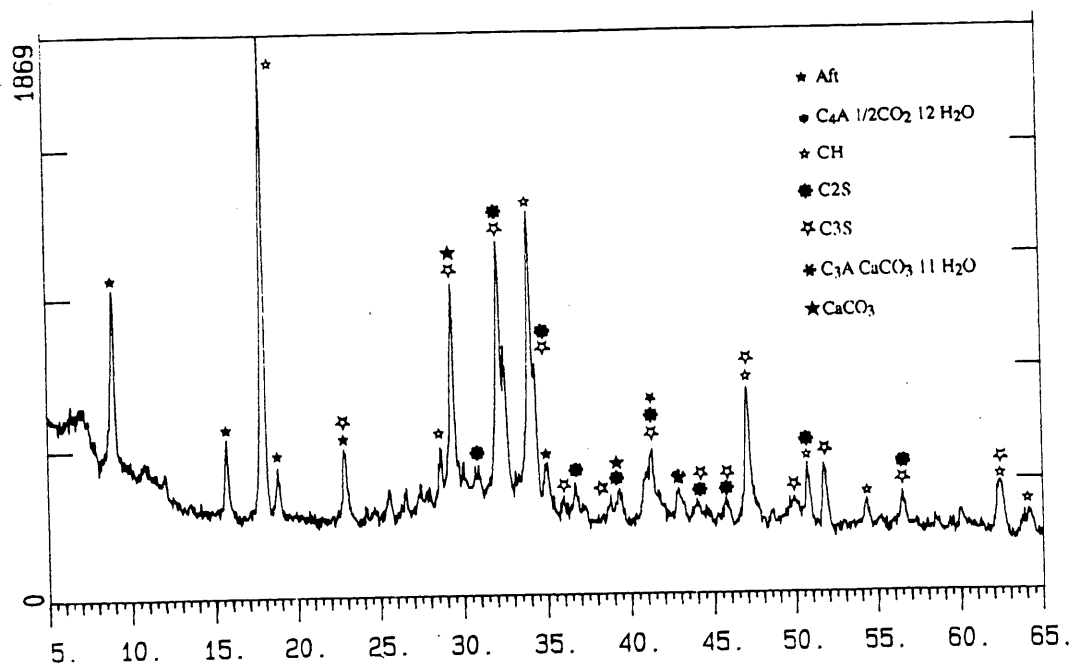


Figure 5.8 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,30, âge : 7 jours)

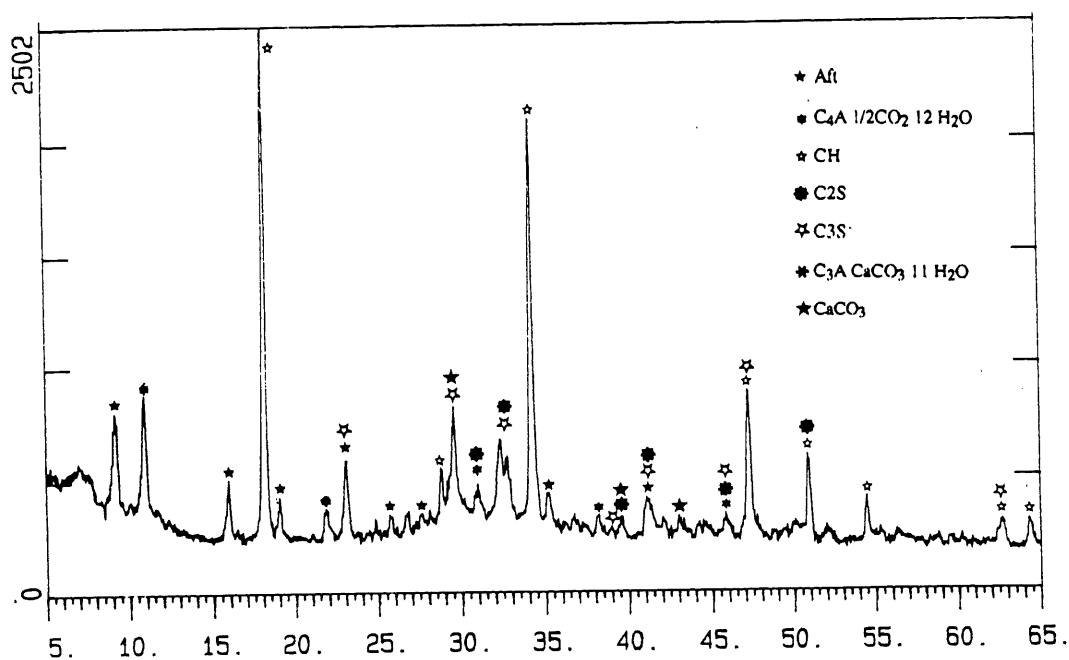


Figure 5.9 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,70, âge : 7 jours)

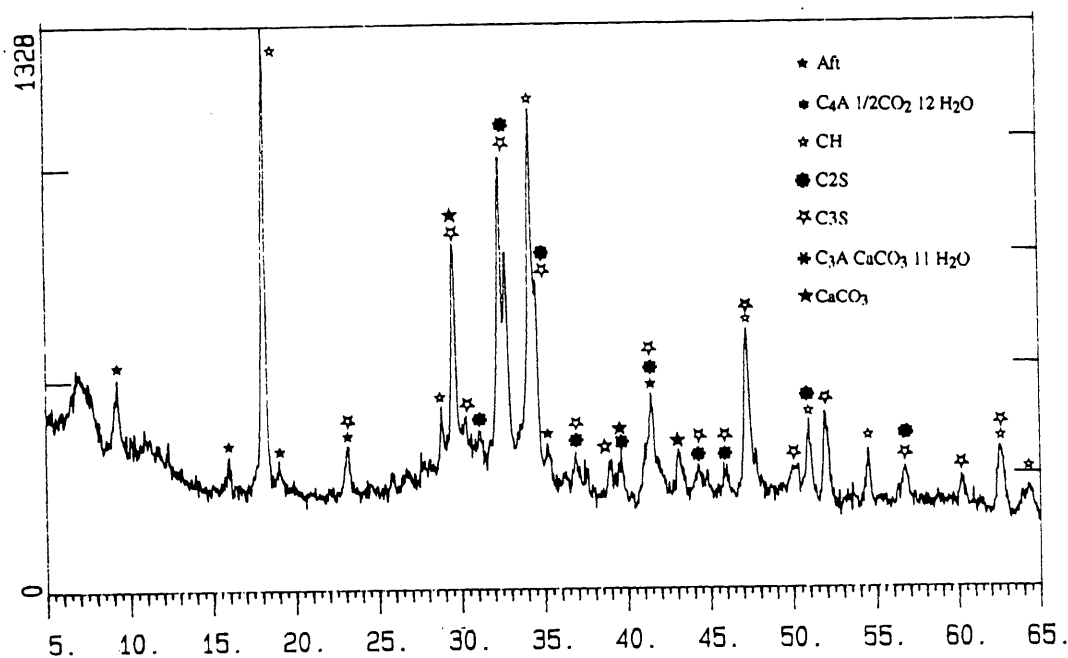


Figure 5.10 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,30, âge : 7 jours)

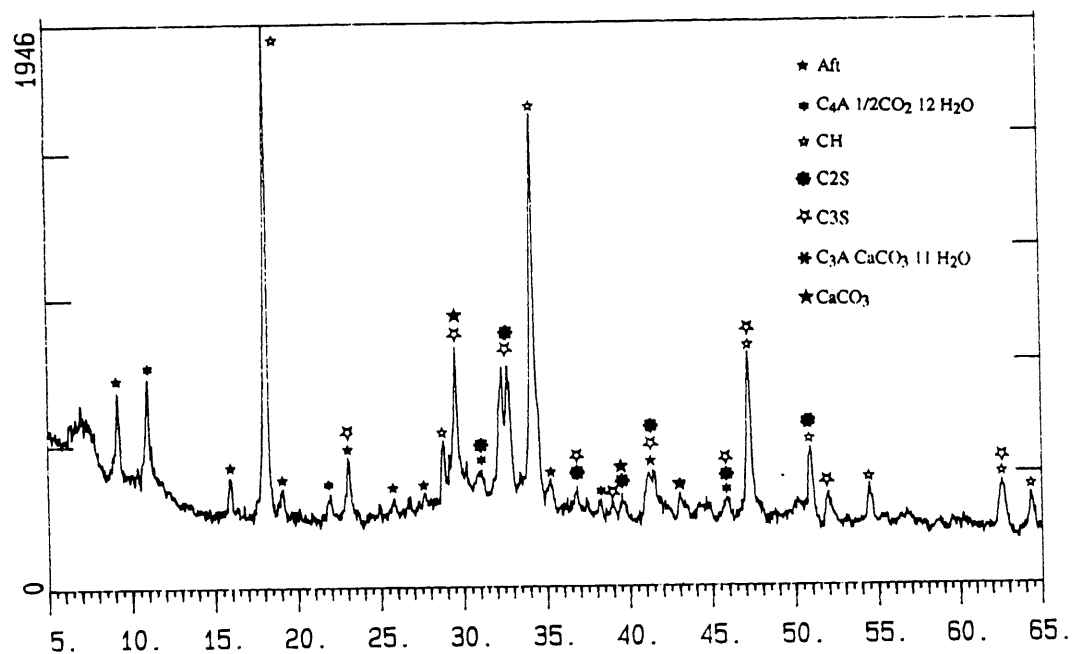


Figure 5.11 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,70, âge : 7 jours)

Selon l'étude de l'orientation préférentielle des cristaux de CH, la quantité d'eau de gâchage dans le coulis de ciment Portland de type 10 n'aurait aucun effet remarquable ou pouvant être corrélié à l'arrangement des cristaux de CH à l'interface (Fig. 5.12). En fait, on retrouve l'indice d'orientation le plus élevé dans le coulis ayant un rapport E/C de 0,30 ($I_0 = 1,90$) et l'indice le plus faible dans le coulis ayant un rapport E/C de 0,50 ($I_0 = 1,51$), tandis que le coulis de rapport E/C de 0,70 montre une valeur intermédiaire ($I_0 = 1,60$). De plus, comme pour l'étude précédente, étant donné la trop faible variation des indices d'orientation par rapport à la distance à l'interface, il est impossible de délimiter correctement cette anomalie microstructurale.

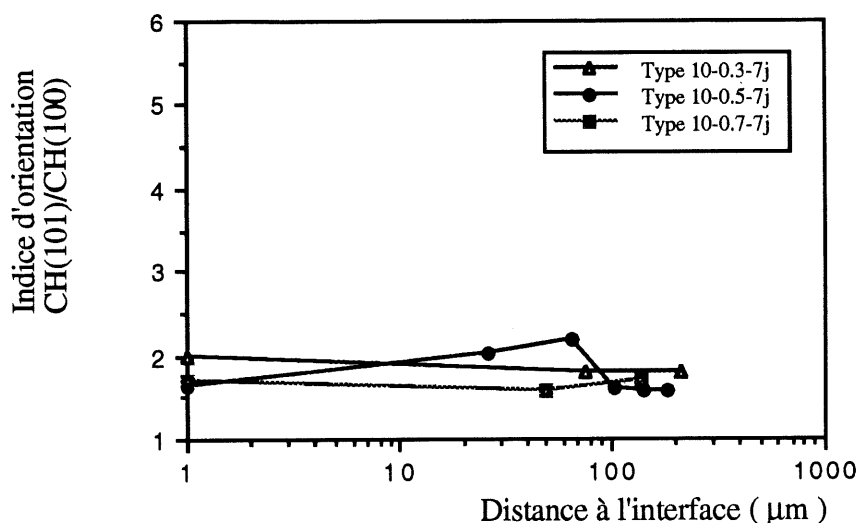


Figure 5.12 - Effet du rapport E/C sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapports E/C = 0,30, 0,50 et 0,70, âge : 7 jours)

Les résultats obtenus par l'ATG indiquent que les variations de la concentration du CH par rapport à la distance à l'interface se présentent toujours de la même façon (Fig. 5.13) et que la limite de ces variations est toujours sensiblement la même (140 à 150 μm). De plus, selon ces résultats, la concentration en CH se trouvant directement au contact de la roche et dans le coulis de ciment durci serait fonction de la quantité d'eau présente dans le mélange, c'est-à-dire que, plus le rapport E/C augmente, plus la quantité de CH augmente partout. Cependant, on constate que, plus la quantité d'eau diminue, plus la différence entre la quantité de CH se trouvant à l'interface par rapport au coeur du coulis augmente. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la porosité de la zone de transition serait toujours plus élevée que celle du coulis durci. Étant donné que le développement des cristaux de CH est favorisé dans un milieu poreux et relativement riche en eau (si les sulfates continuent de bien contrôler l'hydratation des C_3A), la démarcation des concentrations en CH entre l'interface et le coulis sera d'autant plus élevée lorsque le rapport E/C sera faible.

Selon les variations du pourcentage de perte de masse par rapport à la distance à l'interface (Fig. 5.14), le contenu de minéraux hydratés du ciment se trouvant dans la zone de transition et dans les coulis augmenterait avec la quantité d'eau présente dans le coulis. Cependant, la limite de stabilisation ou la limite de la zone de transition serait toujours la même, c'est-à-dire aux environs de 140 μm . Cela indique que la quantité d'eau dans le coulis aurait peu d'effet sur l'épaisseur de la zone de transition, mais qu'elle contrôlerait la minéralogie ainsi que la quantité de minéraux hydratés dans cette zone.

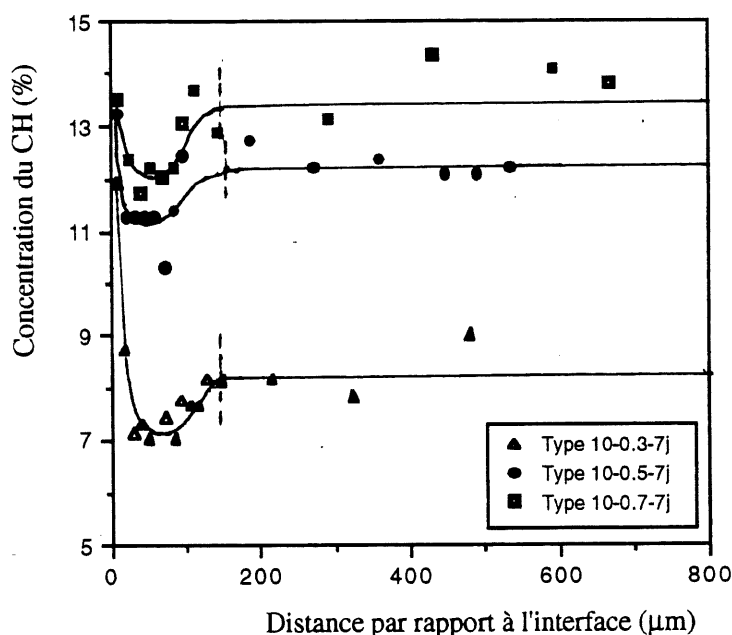


Figure 5.13 - Effet du rapport E/C sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

À partir de la combinaison des résultats obtenus par la DRX-solide et l'ATG-poudre, il apparaît que, plus le rapport E/C augmente plus est élevée la différence entre la quantité de minéraux hydratés du ciment se trouvant au contact par rapport à celle dans le reste du coulis de ciment durci. Lorsque le coulis possède une quantité d'eau égale ou supérieure à 50% du poids total de ciment, on retrouverait des aluminates hydratés qui ne sont pas présents avec un coulis de rapport E/C plus faible. Dans le cas où le coulis possède un faible rapport E/C (0,30), l'ettringite connaîtrait une plus grande croissance à l'interface, mais non les aluminates. Ces analyses confirment les résultats obtenus des travaux de OLLIVIER [1981], c'est-à-dire que le blocage du C_3A par les sulfates serait responsable en grande partie de la minéralogie présente dans la zone de transition. Cependant, les résultats obtenus par l'ATG indiquent que l'épaisseur de la zone de

transition ne serait pas fonction du rapport E/C du coulis de ciment, mais que la quantité d'eau de gâchage jouerait seulement un rôle sur la minéralogie et sur la quantité de ces minéraux dans la zone de transition.

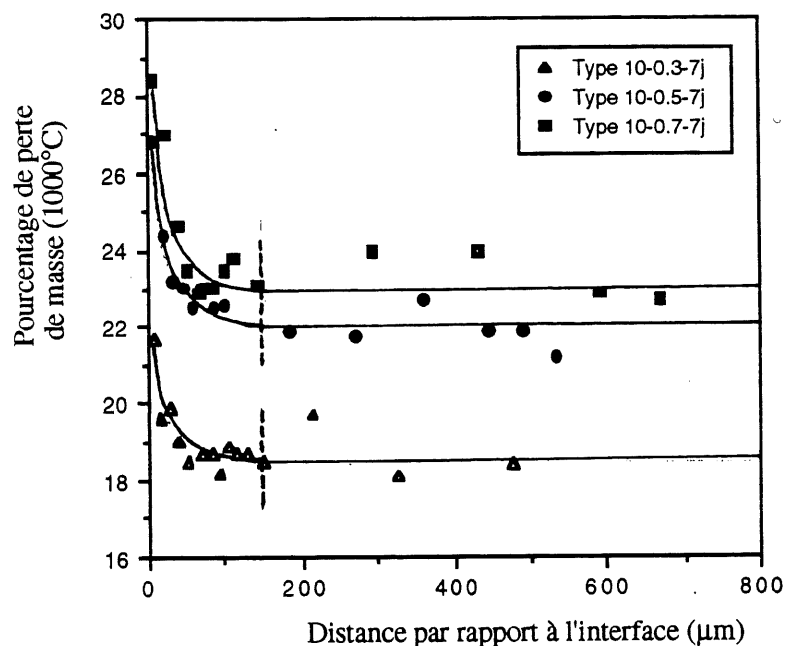


Figure 5.14 - Effet du rapport E/C sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000° C) par rapport à la distance à l'interface

5.4.3 Rôle de la finesse du ciment

Pour étudier les effets de la finesse du ciment sur la formation de la zone de transition, trois ciments ayant des finesses Blaine de 338 (type 10), 600 (type 50r) et 900 m²/kg (Blue Circle) ont été utilisés. Les caractéristiques des ciments sont présentées dans le tableau 3.4 et leur distribution granulométrique est présentée à la figure 3.15. Les coulis avaient un rapport E/C de 0,50 et toutes les éprouvettes ont passé 7 jours en chambre humide avant leur préparation pour analyse. La densité des coulis a été calculée et estimée à 1,8 g/cm³ (Annexe A).

Selon les spectres de DRX-solide des interfaces roche/coulis de ciment (Fig. 5.1, 5.15, et 5.16), on remarque que le coulis de ciment de type 50r ne développe pas de carboaluminate hydraté. Cette information est intéressante, car elle indique que la zone de transition posséderait, en début d'hydratation, une faible quantité d'eau qui pourrait avoir été occasionnée par une diminution

des vides intragranulaires au contact de la roche. Comme observé par OLLIVIER [1981], à partir de la distribution des C_3S à l'interface, la diminution de la taille des grains de ciment favoriserait un meilleur compactage de ceux-ci au contact de la roche. Même si l'on retrouve des aluminates hydratés à l'interface du coulis ultrafin (Blue Circle), étant donné sa très forte concentration en Al_2O_3 (5,3%), il est possible que la seule présence d'un faible excès d'eau soit suffisante pour empêcher un bon blocage de l'hydratation des C_3A par les sulfates et favoriser la formation d'aluminates hydratés à l'interface.

En comparant les spectres de DRX-solide pris dans les coulis de ciment durci (Fig. 5.2, 5.17 et 5.18) à ceux des contacts, on remarque que l'intensité des raies de diffraction aux rayons X des minéraux hydratés, représentant qualitativement l'état d'hydratation du coulis, diminue peu pour les coulis de type 50r et Blue Circle. Ces résultats semblent confirmer ce qui avait été dit précédemment, c'est-à-dire que l'augmentation de la finesse des grains de ciment aurait pour effet de favoriser un meilleur compactage au contact de la roche et celui-ci aurait pour effet de diminuer les différences de concentration en eau entre la zone d'interface et le coeur du coulis. Étant donné cette meilleure répartition en eau, en début d'hydratation du ciment, la quantité de minéraux hydratés du ciment au contact et dans le coulis est plus homogène.

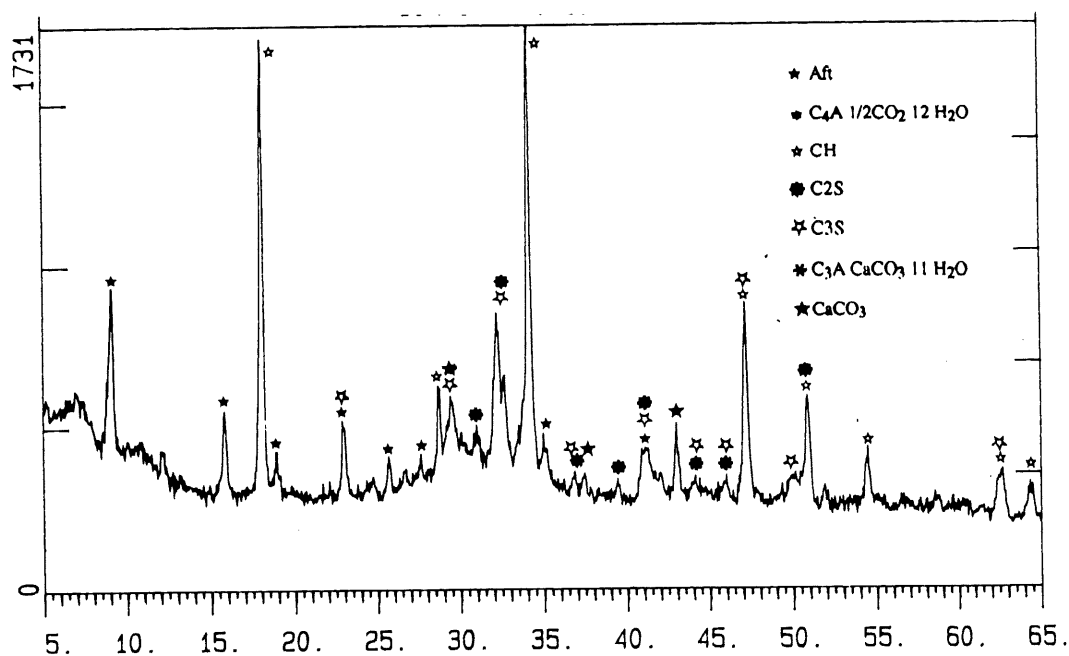


Figure 5.15 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 50r, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

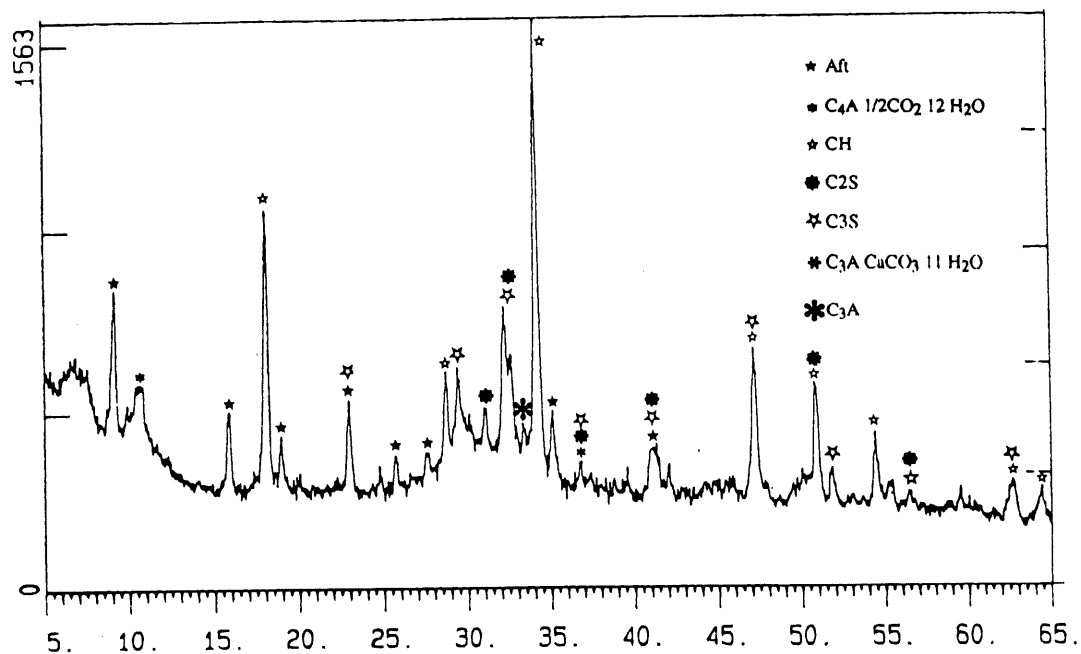


Figure 5.16 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment Blue Circle, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

Selon les valeurs des indices d'orientation préférentielle des cristaux de CH à l'interface (Fig. 5.19), on remarque qu'il n'y a pas de corrélation entre celle-ci et la finesse du ciment. Cependant, on constate qu'au coeur du coulis les cristaux de CH seraient moins orientés lorsque la finesse du ciment augmente.

Les résultats obtenus de l'ATG montrent que les variations de concentration du CH, près du contact de la roche, suivent le même type de comportement pour les coulis de ciment de type 10 et de type 50r (Fig. 5.20). Cependant, dans le cas du ciment Blue Circle, on remarque que celui-ci présente un comportement différent, c'est-à-dire que la concentration du CH à l'interface est plus faible que celle trouvée au coeur du coulis de ciment. Sachant que ce ciment possède une forte quantité d' Al_2O_3 (5,3%), il est possible que celui-ci développe à l'interface des produits hydratés à base de C_3A (tels l'Aft et les aluminates hydratés) en quantité suffisante pour diminuer les concentrations de CH par rapport au coeur du coulis.

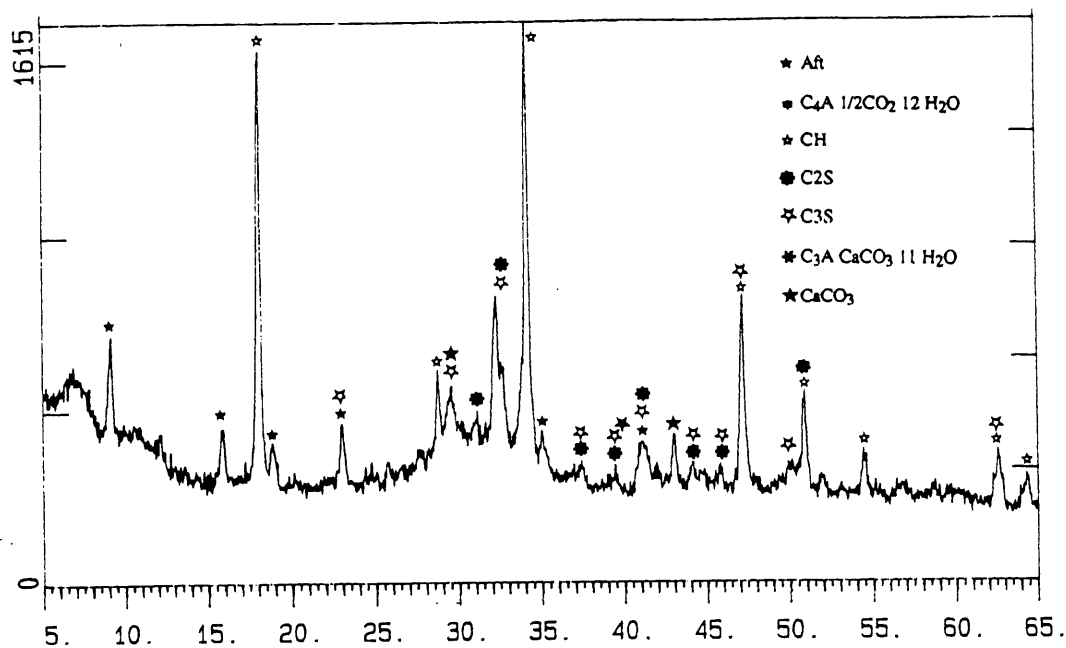


Figure 5.17 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 50r, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

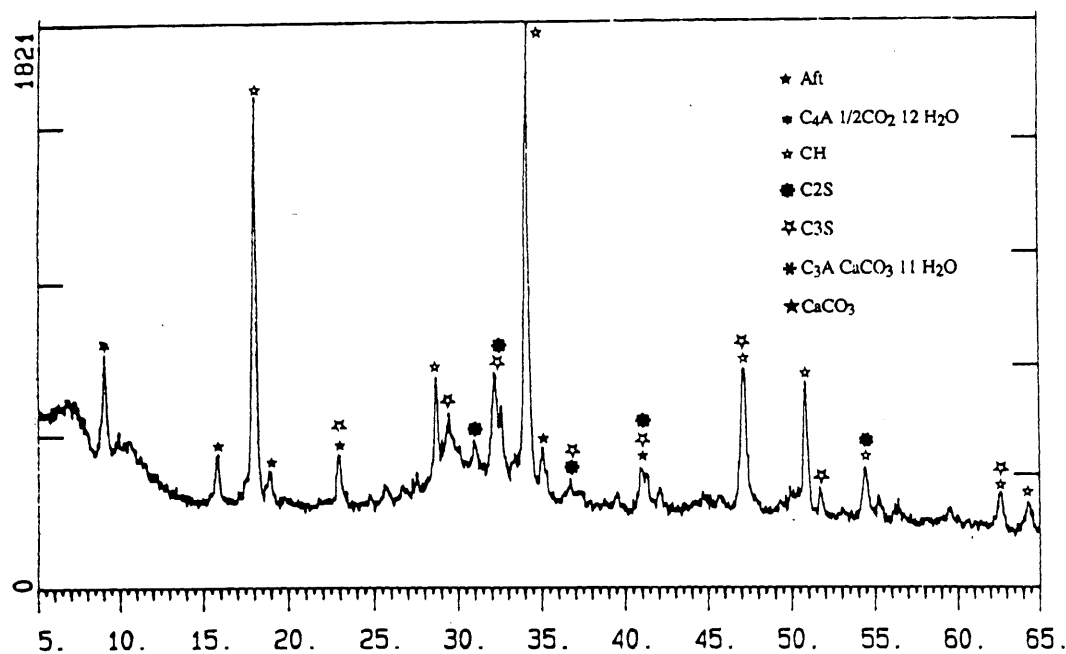


Figure 5.18 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment Blue Circle, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

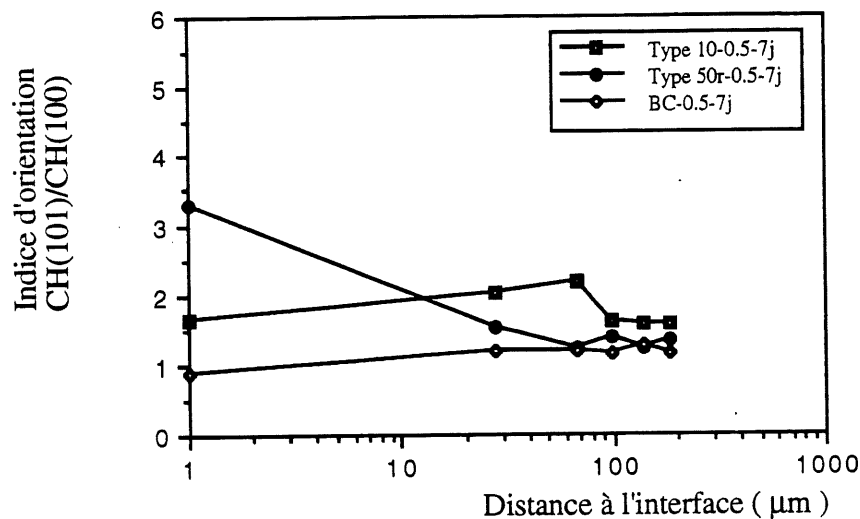


Figure 5.19 - Effet de la finesse du ciment sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

En se basant sur la limite des variations de concentration du CH pour déterminer l'épaisseur de la zone de transition, on remarque que celle-ci diminue avec l'augmentation de la finesse du ciment. En effet, avec l'utilisation du coulis à base de ciment de type 10 (338 m²/kg), on a trouvé une épaisseur d'environ 140 μm et, avec les coulis de ciment de type 50r (600 m²/kg) et Blue Circle (900 m²/kg), celles-ci ont diminué aux environs de 100 μm et de 50 μm respectivement.

La représentation graphique des variations du pourcentage de perte de masse à 1000° C (Fig. 5.21) montre que les coulis de ciment de type 10, de type 50r et Blue Circle auraient des limites de stabilisation de 140, 150 et 50 μm respectivement. Dans le cas du ciment ultrafin Blue Circle, on constate que la quantité de produits hydratés du ciment est très élevée partout et qu'elle serait même légèrement inférieure (1%) au contact de la roche par rapport au coeur du coulis. Le fort pourcentage de perte de masse au coeur du coulis peut s'expliquer par le fait que ce ciment possède beaucoup d'Al₂O₃ qui favorise une hydratation rapide du coulis. Si l'on retrouve un pourcentage de perte de masse légèrement inférieur au contact de la roche, il est possible que, dans cette région, la quantité d'eau nécessaire à la continuité de l'hydratation ait été légèrement plus faible étant donné que la roche ne peut transférer de l'eau au coulis. Même si le coulis fabriqué avec du ciment de type 50r présente une limite de stabilisation sensiblement semblable à celle du coulis de ciment de type 10, en se basant sur la forte baisse de la limite de stabilisation pour le ciment Blue Circle, on peut prétendre, avec une assez grande certitude, que l'épaisseur de la zone de transition diminue avec l'augmentation de la finesse du ciment.

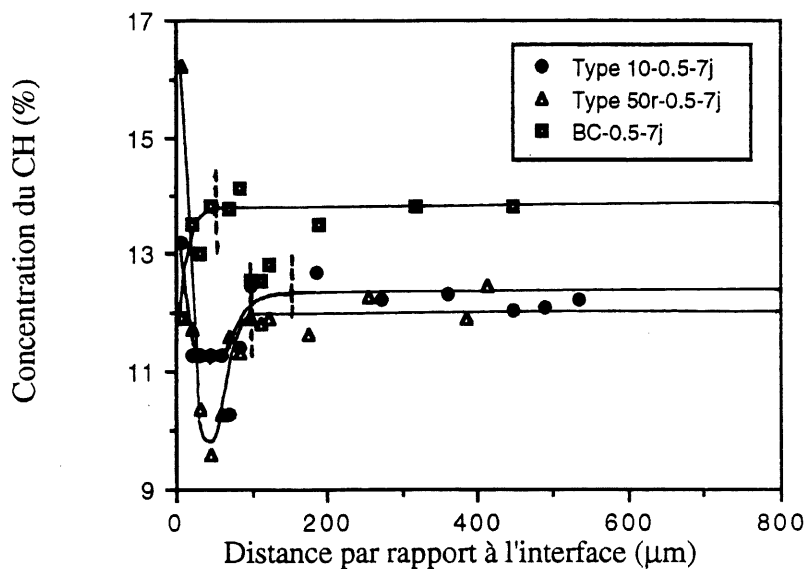


Figure 5.20 - Effet de la finesse du ciment sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

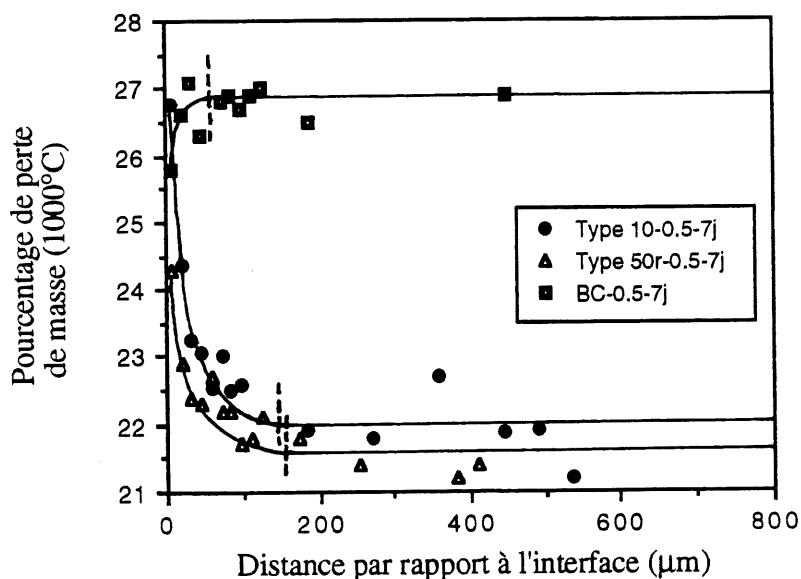


Figure 5.21 - Effet de la finesse du ciment sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) par rapport à la distance à l'interface

À partir des résultats recueillis par la DRX-solide et l'ATG-poudre, il apparaît que la granulométrie du ciment influence l'épaisseur de la zone de transition et que celle-ci diminue avec

l'augmentation de la finesse du ciment. Dans le cas de l'utilisation d'un coulis de ciment rebroyé de type 50, les résultats ont montré qu'il ne développait pas de carboaluminate hydraté, contrairement à un coulis de type 10 ou de type 50. Cette différence proviendrait du fait que la quantité d'eau serait moins importante au contact de la roche, ce qui aurait été causé par un meilleur compactage des grains de ciment dans cette zone. De plus, les analyses des limites de stabilisation des variations de concentration en CH combinées à celles des variations du pourcentage de perte de masse (à 1000° C) indiquent que l'augmentation de la finesse du ciment diminue ces limites et, donc, l'épaisseur de la zone de transition.

5.4.4 Rôle du mûrissement

Pour étudier l'effet du mûrissement sur l'évolution de la zone de transition, des échantillons de coulis à base de ciment de type 10, ayant un rapport E/C de 0,50, ont été utilisés. Les temps de mûrissement des échantillons en chambre humide (100% h.r.) étaient de 7 et de 28 jours. La densité des coulis, avant les analyses, a été calculée et estimée à 1,8 g/cm³ (Annexe A).

Selon les spectres de DRX-solide des interfaces roche/coulis de ciment (Fig. 5.1 et 5.22), le mûrissement du coulis de ciment, entre 7 et 28 jours, n'affecte pas la minéralogie de cette zone. En fait, on retrouve toujours du C-S-H, du CH, de l'AFt et des aluminates hydratés. Dans le cas des aluminates hydratés, on remarque que l'échantillon âgé de 28 jours aurait peut-être subi une légère carbonatation étant donné la présence de C₃A CaCO₃ 11H₂O. En se basant qualitativement sur les intensités relatives des raies de diffraction aux rayons X, les concentrations du CH et de l'AFt augmenteraient à l'interface durant le mûrissement.

L'analyse des spectres de DRX-solide pris à l'intérieur des coulis de ciment durci (Fig. 5.3 et 5.23) montre les mêmes comportements que ceux observés précédemment. De plus, en comparant ces spectres à ceux pris aux interfaces, on remarque qualitativement, selon les intensités des raies de diffraction aux rayons X, que les concentrations en CH et en AFt auraient, durant le mûrissement, plus augmentées à l'interface que dans le coulis de ciment durci. Cela pourrait indiquer que la zone de transition, ayant probablement une plus forte porosité que le coulis durci, se remplirait plus rapidement de nouveaux matériaux hydratés (tels les CH et les AFt) que dans le reste du coulis de ciment durci.

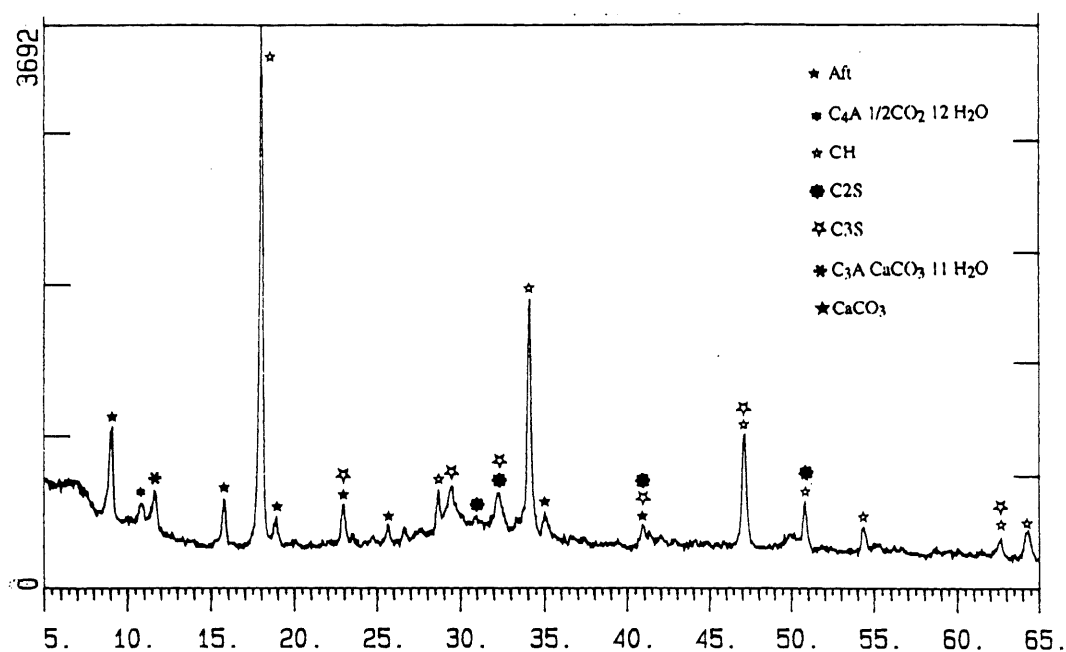


Figure 5.22 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 28 jours)

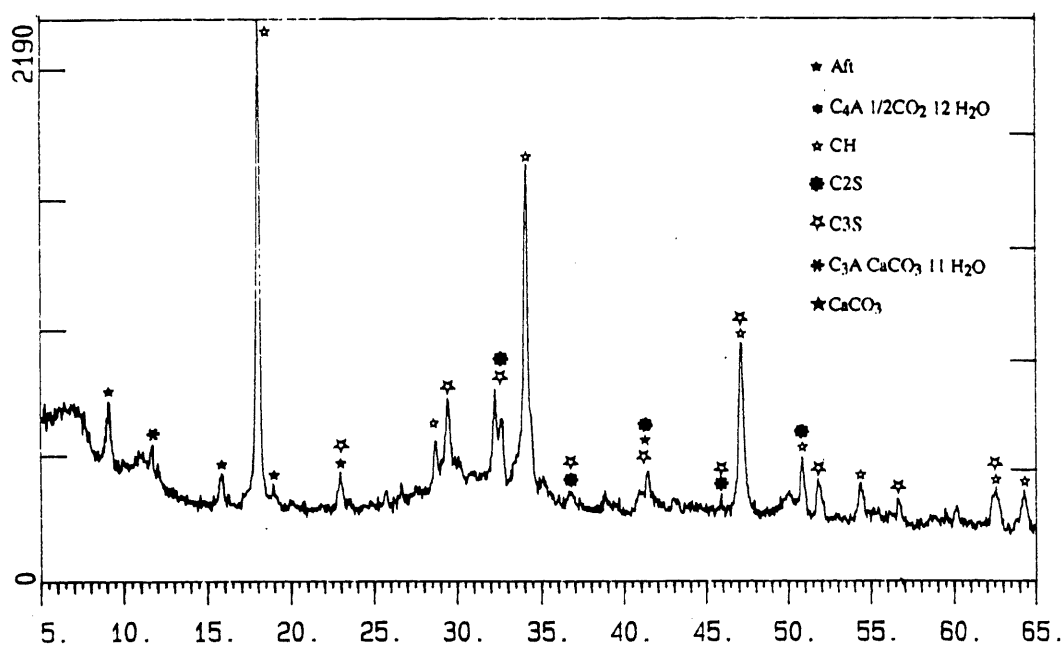


Figure 5.23 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 28 jours)

La représentation graphique des indices d'orientation des cristaux de CH en fonction de la distance à l'interface montre que ces cristaux seraient plus orientés au contact de la roche, à mesure que le coulis vieillit (Fig. 5.24). De plus, il semble que cette orientation serait plus prononcée jusqu'aux environs de 120 μm vers l'intérieur du coulis. Cependant, étant donné les faibles valeurs des indices, cette observation doit être considérée avec prudence.

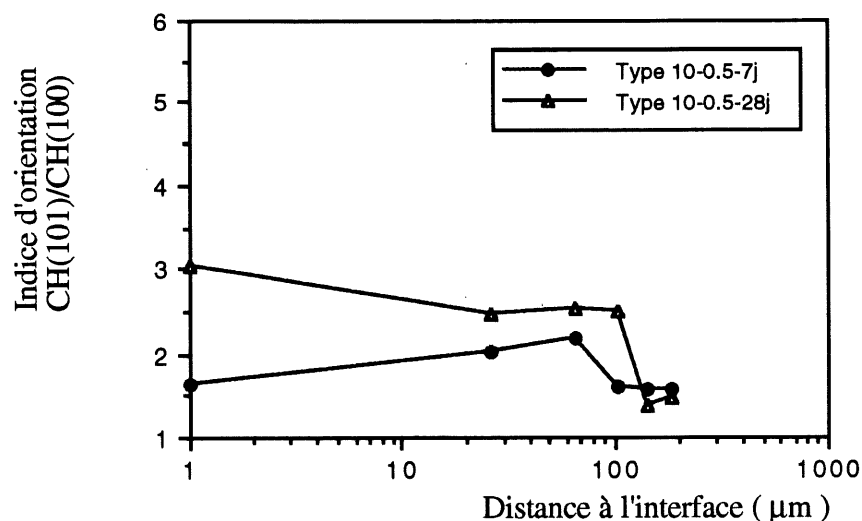


Figure 5.24 - Effet du mûrissement sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, E/C = 0,50, âge : 7 et 28 jours)

Les résultats des analyses d'ATG indiquent que les variations de concentration du CH, près de l'interface, suivent le même type de comportement pour les deux coulis de ciment étudiés (Fig. 5.25). Cependant, durant le mûrissement, la concentration de la portlandite aurait augmenté au contact et dans le reste du coulis de ciment durci. De plus, il est intéressant de constater que, après 28 jours de mûrissement, les concentrations du CH au contact et dans le coulis sont presque les mêmes, mais que la dépression (zone de plus faible concentration) entre ces deux zones est toujours présente et plus large. Cela signifierait, comme les analyses de DRX-solide l'ont montré, que la zone de transition se remplirait progressivement et plus rapidement de nouveaux minéraux hydratés et que la limite de stabilisation des variations de concentration du CH, pouvant représenter l'épaisseur de la zone de transition, augmenterait aux environs de 180 μm avec le temps de mûrissement du coulis de ciment.

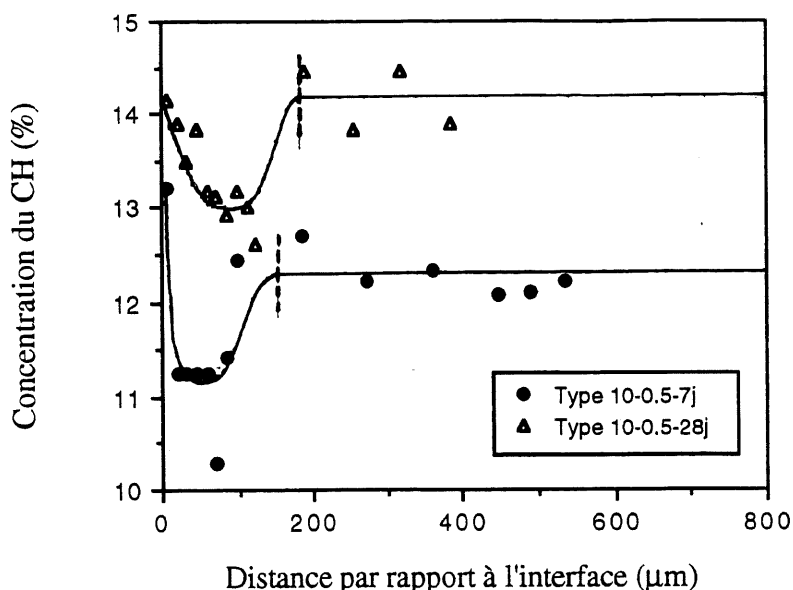


Figure 5.25 - Effet du mûrissement sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

Selon les variations du pourcentage de perte de masse (à 1000° C) par rapport à la distance à l'interface (Fig. 5.26), la quantité de produits hydratés du ciment dans la zone de transition et dans la pâte a augmenté avec le temps de mûrissement. Cependant, cette augmentation serait plus élevée à l'interface que dans le reste du coulis de ciment durci. De plus, même si certaines valeurs des pourcentages de perte de masse dans le coulis sont élevées par rapport à la courbe, il apparaît que la limite de stabilisation aurait augmenté légèrement avec le vieillissement du coulis. Comme dans le cas de la limite des variations du CH, l'épaisseur de la zone de transition serait passée de 150 à 180 μm entre la période de mûrissement de 7 et 28 jours.

À partir de la combinaison des résultats obtenus par la DRX-solide et l'ATG-poudre, on constate que la quantité de produits hydratés du ciment augmenterait plus rapidement dans la zone de transition que partout ailleurs dans le reste de la pâte et que cette zone augmenterait en épaisseur. Cela pourrait signifier que les pores de la zone de transition se rempliraient progressivement de matériaux néoformés et que ceux-ci, selon les analyses, seraient probablement du CH et de l'Aft. De plus, selon les mesures des indices d'orientation, il semble que le vieillissement du coulis favoriserait l'augmentation de l'orientation préférentielle des cristaux de CH, avec leur plan (001) parallèle à l'interface.

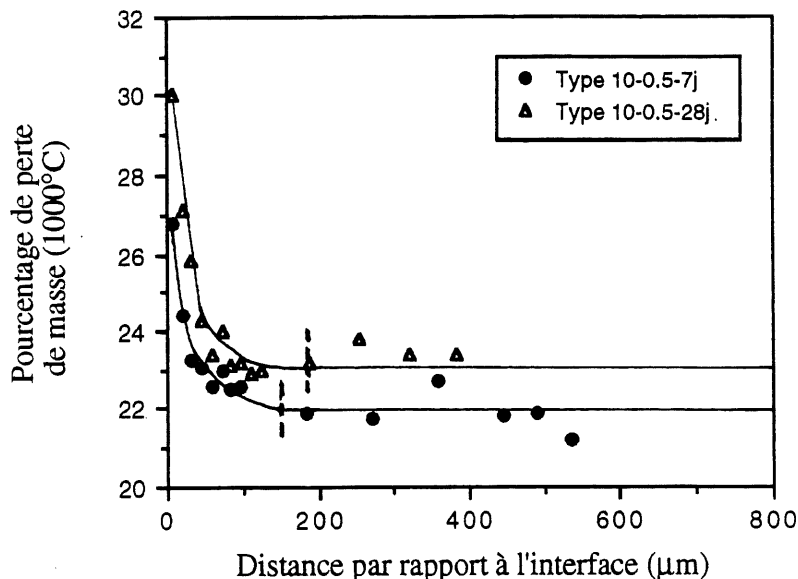


Figure 5.26 - Effet du mûrissement sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000° C) par rapport à la distance à l'interface

5.4.5 Rôle de l'addition de la fumée de silice

Pour étudier l'effet de la fumée de silice sur la formation de la zone de transition, quatre coulis à base de ciment de type 10, de rapport E/C de 0,50 et ayant des teneurs de 0, 10, 20 et 50% de fumée de silice, par rapport au poids du ciment, ont été analysés. Les densités des coulis ont été calculées et estimées à 1,80; 1,70; 1,60 et 1,50 (Annexe A). Afin d'observer l'effet du vieillissement, les éprouvettes ont été analysées après un mûrissement de 7 et 28 jours en chambre humide (100% h.r.).

a) *Mûrissement de 7 jours*

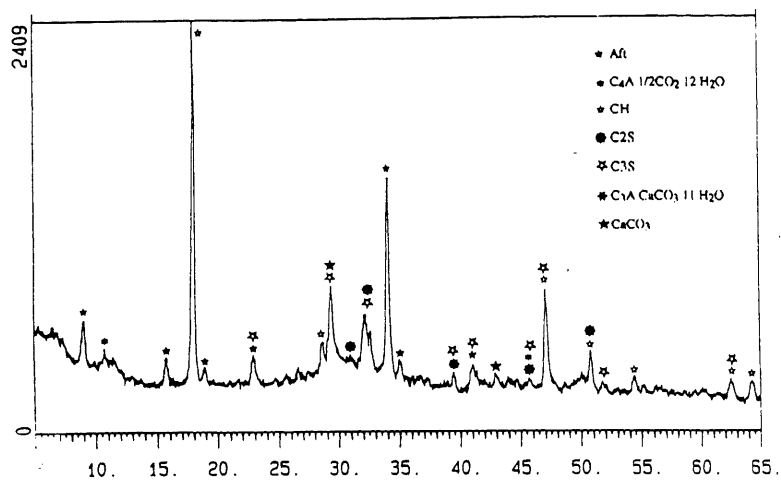
Selon les spectres de DRX-solide des interfaces roche/coulis de ciment (Fig. 5.1 et 5.27), les aluminates hydratés disparaissent progressivement avec l'addition de la fumée de silice (F.S.). À des valeurs égales ou supérieures à 20% de fumée de silice dans les coulis, ils ne sont presque plus détectables sur les spectres de DRX. On pourrait expliquer ce phénomène par l'ajout de fumée de silice dans le mélange qui diminue la quantité de produits hydratés du ciment dans la pâte. Par conséquent, il est plus difficile de détecter certains minéraux hydratés présents en faible

concentration ou possédant une faible cristallinité. Cependant, étant donné que les fumées de silice sont des particules ultrafines ($\varnothing_{50} = 0,2 \mu\text{m}$), elles peuvent s'installer facilement entre les grains de ciment ($\varnothing_{50} = 15 \mu\text{m}$) et jouer un rôle de matériaux de remplissage (effet filler) qui va permettre l'abaissement de la porosité au contact de la roche. À cause de cette plus faible porosité, la quantité d'eau présente à l'interface diminue et l'hydratation des C_3A pourra alors être mieux contrôlée par les sulfates en solution, ce qui défavorisera la formation des aluminates hydratés.

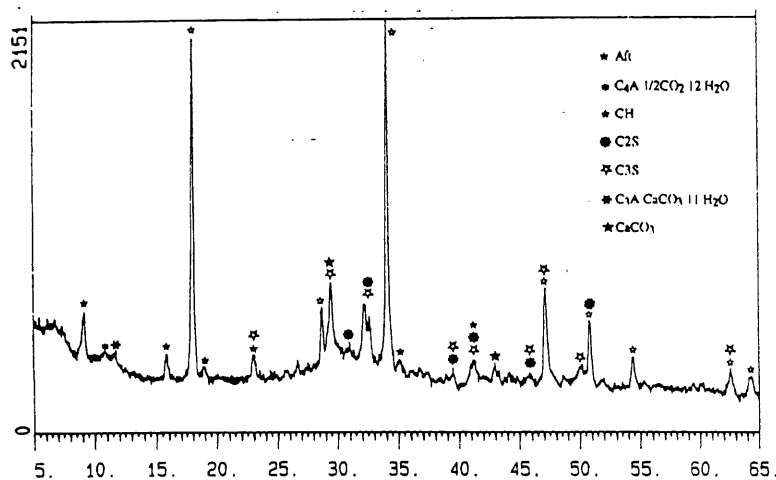
L'analyse des spectres de DRX pris dans les coulis (Fig. 5.2 et 5.28) montre que les aluminates hydratés disparaissent aussi dans la pâte avec l'addition de fumée de silice. Comme mentionné précédemment, il est possible que la réduction de la quantité de ciment, par la substitution de fumée de silice, rende difficile l'observation de ces minéraux sur les spectres de DRX. Cependant, étant donné que l'effet filler des fumées de silice a pour effet de diminuer le diamètre des pores dans la pâte [FELDMAN et CHENG-YI, 1985], il est possible que les volumes d'eau autour des grains de ciment soient réduits et que l'hydratation des C_3A pourrait être mieux contrôlée par les ions sulfate.

En comparant qualitativement les intensités des raies de DRX des coulis à celles des interfaces, on note que l'hydratation est toujours plus élevée au contact de la roche, mais que ces différences semblent diminuer avec la quantité d'ajout de fumée de silice. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'ajout de fumée de silice diminue la granulométrie du mélange et, comme observé avec les ciments fins (type 50r et Blue Circle), cela aurait pour effet d'avoir un meilleur compactage des matériaux solides au contact de la roche et de créer une meilleure homogénéité microstructurale entre l'interface et le coeur du coulis.

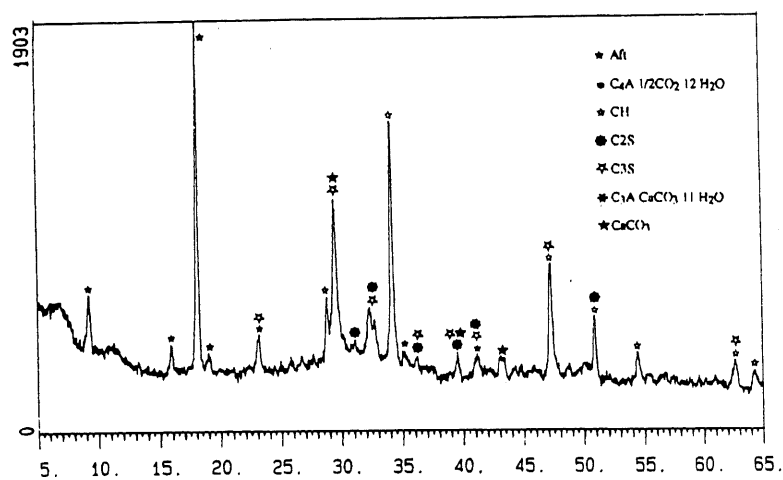
La représentation graphique des indices d'orientation des cristaux de CH par rapport à la distance à l'interface (Fig. 5.29) montre que l'ajout de fumée de silice aurait peu d'effets mesurables avec l'utilisation d'un coulis à base de ciment de type 10 canadien, âgé de 7 jours. À notre avis, seul un ajout de 20% de fumée de silice au mélange semble diminuer quelque peu l'orientation préférentielle des cristaux de CH au coeur des coulis. Cependant, étant donné les faibles variations, il est difficile d'interpréter ces résultats.



a) 10% de fumée de silice

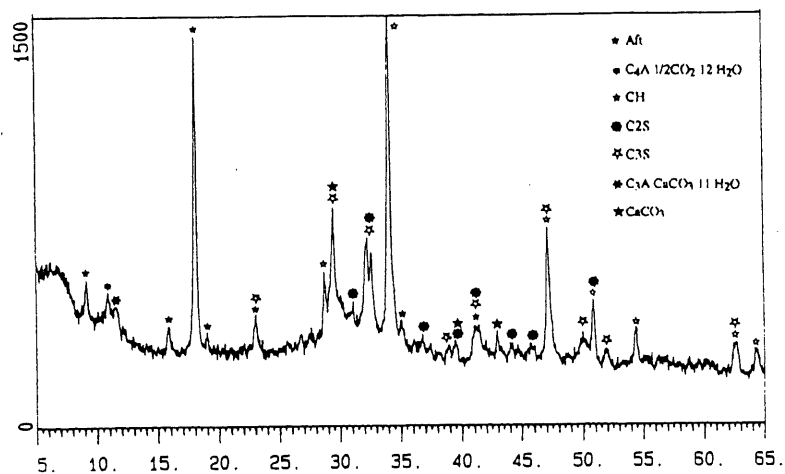


b) 20% de fumée de silice

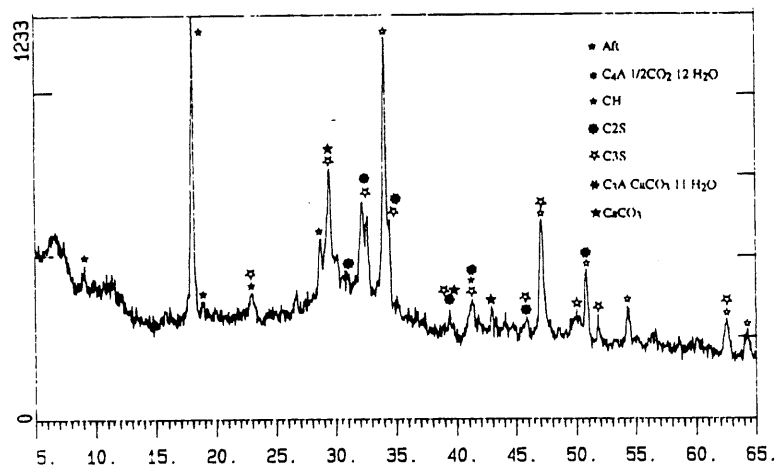


c) 50% de fumée de silice

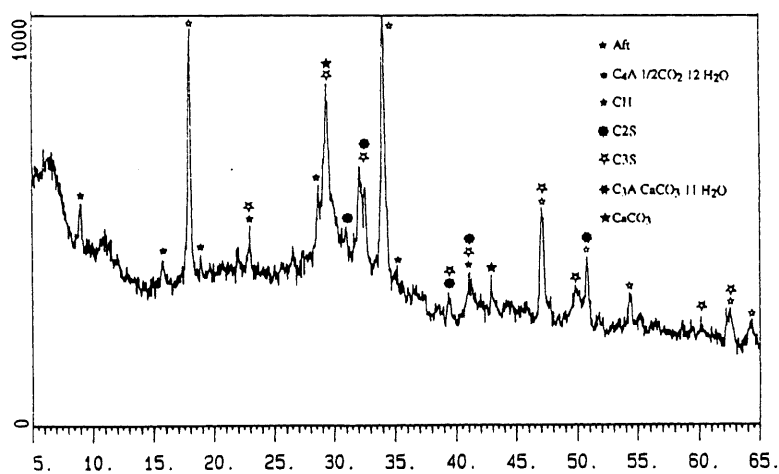
Figure 5.27 - Spectres de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment contenant de la fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)



a) 10% de fumée de silice



b) 20% de fumée de silice



c) 50% de fumée de silice

Figure 5.28 - Spectres de DRX-solide du coulis de ciment contenant de la fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

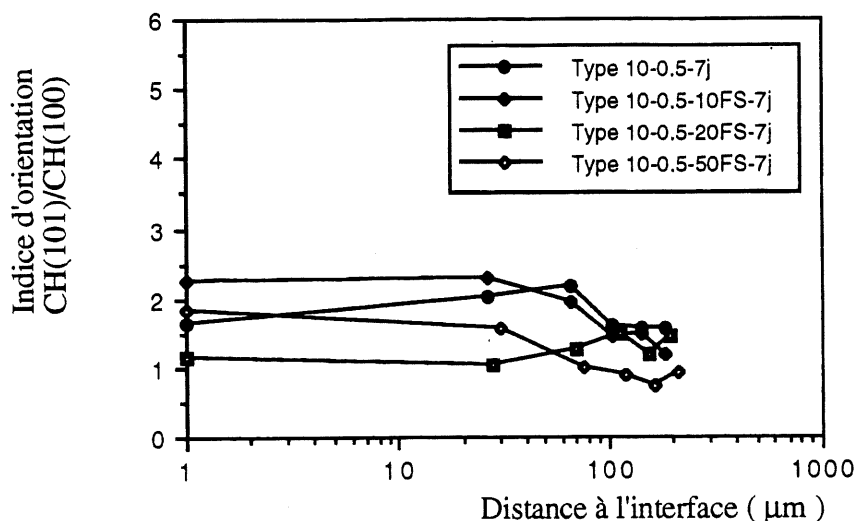


Figure 5.29 - Effet de la fumée de silice sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

Les résultats des analyses d'ATG-DTG des coulis de ciment montrent que les variations de concentration du CH, par rapport à la distance à l'interface, suivent le même type de comportement pour l'ensemble des échantillons analysés (Fig. 5.30). L'addition de fumée de silice aurait pour effet de diminuer la concentration de CH à l'interface et dans le coeur du coulis. Cette observation est évidente puisqu'il y a moins de ciment dans les coulis avec fumée de silice. Cependant, on remarque que, plus la quantité de fumée de silice augmente dans le mélange, plus la différence augmente entre la quantité de CH présente à l'interface par rapport à celle au coeur du coulis.

La porosité de la zone de transition en début d'hydratation étant toujours plus élevée que celle du coulis, elle permet donc aux CH de se développer en plus grande quantité dans cette zone que dans le reste du coulis de ciment durci. De plus, étant donné qu'après une période de mûrissement de 7 jours, la réaction pouzzolanique entre la fumée de silice et les CH a déjà débuté quelque peu [CHENG-YI et FELDMAN, 1985], la transformation des CH en C-S-H dans les coulis sera d'autant plus grande que les concentrations en fumée de silice seront élevées. Ainsi, à cause des fortes concentrations en CH près du contact et par suite de l'intensité des réactions pouzzolaniques de la fumée de silice, la démarcation des concentrations de CH, entre la zone de transition et la pâte, sera d'autant plus grande lorsque la quantité de fumée de silice est élevée dans les coulis de ciment.

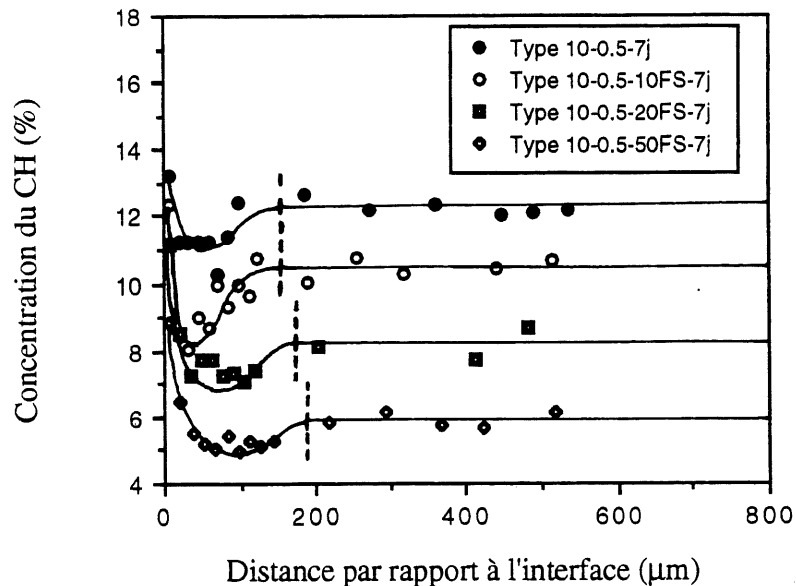


Figure 5.30 - Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

De plus, la représentation graphique des variations de concentration du CH dans la zone de transition montre que la différence entre la zone de faible concentration avec celle du reste du coulis tend à diminuer avec l'augmentation de la quantité de fumée de silice ajoutée au mélange. Aussi, les résultats indiquent que les limites des variations de concentration du CH augmentent avec l'ajout de fumée de silice. Pour les coulis de ciment sans fumée de silice et avec 10% de fumée de silice, les limites semblent être stables aux environs de 150 µm, mais, pour des ajouts de 20 et 50% de fumée de silice, les limites augmentent aux environs de 175 et 185 µm respectivement. Étant donné la complexité des mécanismes qui forment la zone de transition, l'interprétation de ces résultats sera présentée au chapitre 8 dans lequel les mécanismes de formation de la zone de transition seront traités plus en détail.

Selon les résultats des variations du pourcentage de perte de masse (à 1000° C), la quantité de produit hydraté à l'interface et dans le coulis diminue lorsque la quantité de fumée de silice augmente dans le mélange (Fig. 5.31). Étant donné la plus faible réactivité des fumées de silice par rapport au ciment, ces résultats sont tout à fait normaux. Cependant, l'analyse des limites de variation du pourcentage de perte de masse indique que celles-ci diminuent cette fois avec la quantité de fumée de silice dans le mélange. C'est-à-dire que, pour des additions de 0%, 10%, 20% et 50% de fumée de silice, on retrouve des limites de variation de 140, 130, 120 et 110 µm. Comme mentionné précédemment sur l'analyse des spectres de DRX-solide, l'addition de fumée de silice

dans les coulis aurait pour effet de diminuer la granulométrie du mélange et, ainsi, de favoriser un meilleur compactage au contact de la roche.

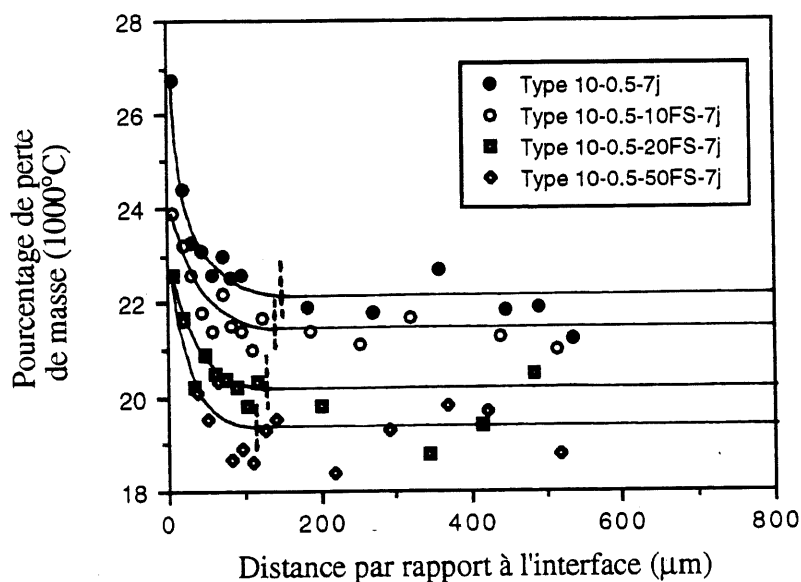


Figure 5.31 - Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000° C) par rapport à la distance à l'interface

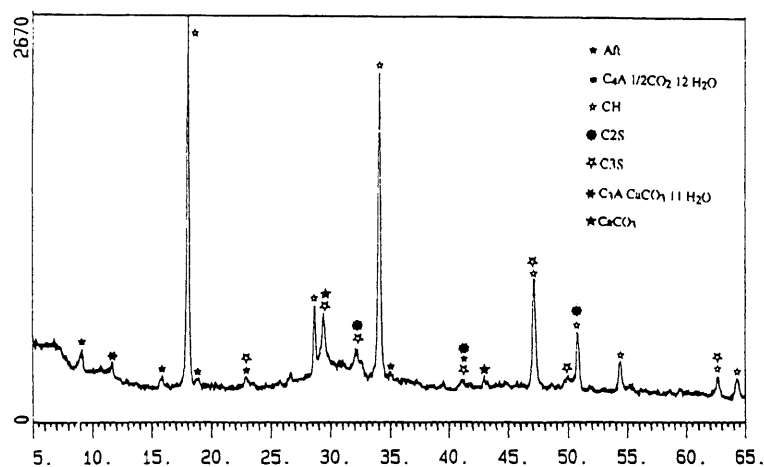
b) *Mûrissement de 28 jours*

Selon les spectres de DRX-solide des interfaces roche/coulis de ciment (Fig. 5.22 et 5.32), les minéraux hydratés du ciment sont sensiblement les mêmes pour l'ensemble des coulis de ciment étudiés. Cependant, comme observé précédemment, seule la croissance des aluminates hydratés serait affectée lorsque la concentration en fumée de silice est égale ou supérieure à 20% dans le mélange. En comparant ces spectres à ceux obtenus après 7 jours de mûrissement (Fig. 5.21 et 5.27), on constate que l'intensité des raies de diffraction aux rayons X du CH est assez stable dans les coulis avec fumée de silice et même que, dans le coulis avec 50% de fumée de silice, l'intensité des raies de ce minéral a fortement diminué. Ces observations semblent montrer que la réaction pouzzolanique entre la fumée de silice et les CH a lieu à l'interface et que, pour les coulis avec 10% et 20% de fumée de silice, celle-ci aurait été juste suffisante, entre ces deux périodes de mûrissement, pour maintenir constantes les concentrations de CH à l'interface. En fait, la production de nouveaux cristaux de CH dans la zone de transition serait en équilibre avec leur consommation, causée par la réaction pouzzolanique des fumées de silice. Dans le cas du coulis avec 50% de fumée de silice, la baisse d'intensité des raies du CH indiquerait que la production de

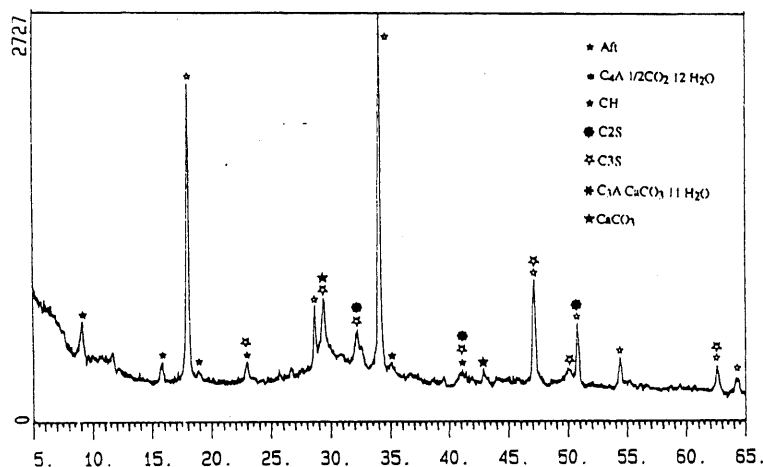
nouveaux cristaux de CH serait insuffisante par rapport à la réaction pouzzolanique de la fumée de silice et qu'à l'interface on aurait eu alors une baisse marquée des concentrations de CH.

L'observation des spectres de DRX-solide des coulis de ciment durci (Fig. 5.32 et 5.33) montre que l'intensité des raies de diffraction aux rayons X des minéraux hydratés du ciment est toujours plus faible dans les coulis qu'aux interfaces. Cependant, on remarque que les différences d'intensité des raies du CH deviennent moins importantes lorsque la quantité de fumée de silice augmente en concentration dans les coulis. Comme mentionné précédemment pour les coulis ayant mûri 7 jours, cela signifierait que l'addition de fumée de silice dans les coulis provoquerait une meilleure homogénéité entre l'interface et le coulis. De plus, en comparant ces analyses à celles faites antérieurement sur les coulis âgés de 7 jours (Fig. 5.22 et 5.28), on remarque que la réaction pouzzolanique a été probablement plus intense au cœur des coulis qu'à l'interface. Cette hypothèse provient du fait que l'on observe une plus grande stabilité entre les raies de DRX du CH dans les coulis avec 10% et 20% de fumée de silice et, pour le coulis avec 50% de fumée de silice, l'intensité des raies du CH s'est abaissée fortement pour devenir presque inexistante.

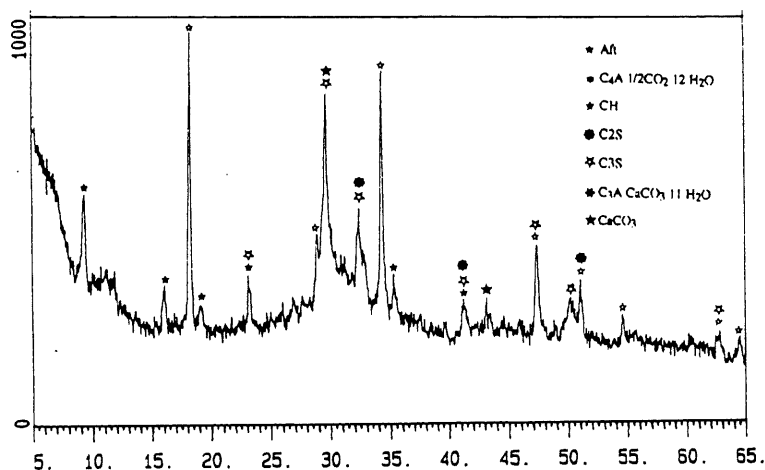
Selon la représentation graphique des indices d'orientation des CH par rapport à la distance à l'interface (Fig. 5.34), on observe que l'addition de fumée de silice dans les coulis, ayant mûri 28 jours, aurait pour effet de diminuer l'orientation des cristaux de CH à l'interface. En fait, on avait noté précédemment que, dans un coulis de ciment canadien de type 10 ($E/C = 0,50$), l'orientation des cristaux de CH semblait augmenter avec le temps de mûrissement. Selon les résultats, l'addition de fumée de silice au coulis aurait pour effet d'estomper ce phénomène. Deux raisons pourraient expliquer ce phénomène. Premièrement, les fumées de silice auraient pu produire des sites de germination et de croissance pour les cristaux de CH, ce qui aurait pour effet de produire de petits cristaux de CH désorientés par rapport à l'interface [OLLIVIER, 1986]. Deuxièmement, la consommation des CH par les réactions pouzzolaniques avec les fumées de silice aurait diminué les concentrations des premiers cristaux de CH orientés et aurait offert aux cristaux de CH néoformés des sites de germination en distorsion qui défavoriseraient leur orientation préférentielle.



a) 10% de fumée de silice

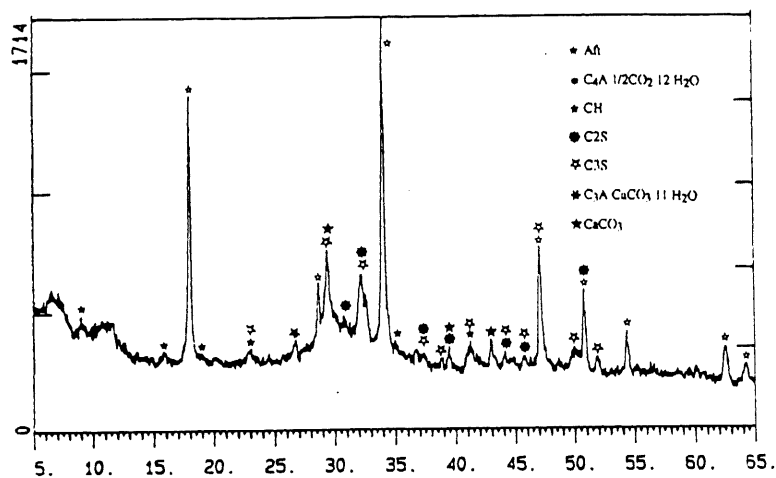


b) 20% de fumée de silice

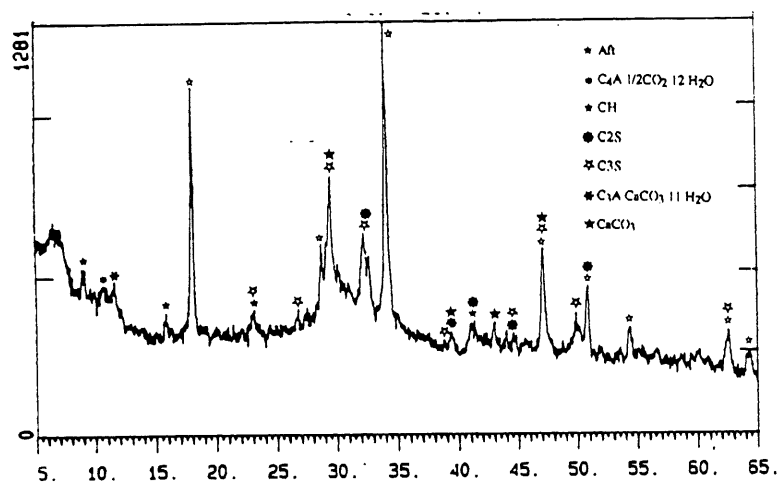


c) 50% de fumée de silice

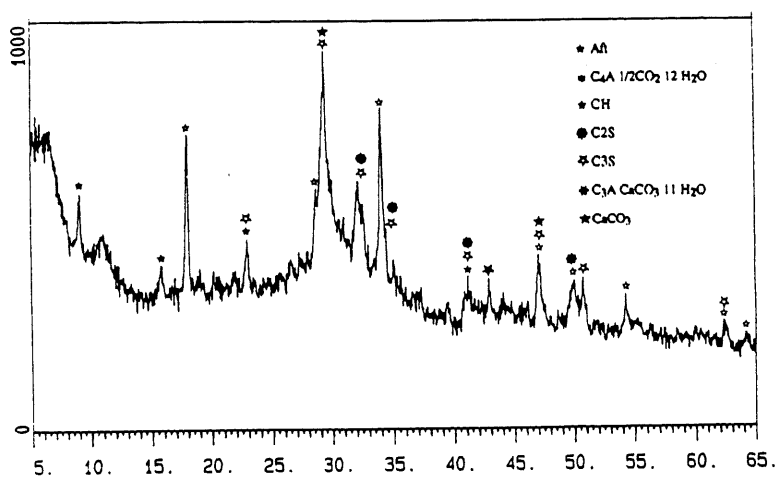
Figure 5.32 - Spectres de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 28 jours)



a) 10% de fumée de silice



b) 20% de fumée de silice



c) 50% de fumée de silice

Figure 5.33 - Spectres de DRX-solide du coulis de ciment avec fumée de silice (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 28 jours)

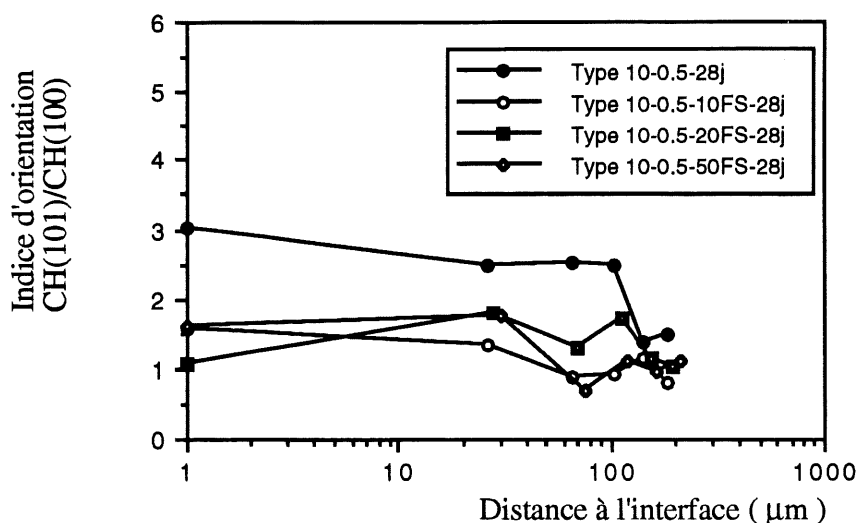


Figure 5.34 - Effet de la fumée de silice sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 28 jours)

Selon les résultats des analyses d'ATG des coulis de ciment, ayant mûri 28 jours en chambre humide (100% h.r.) (Fig. 5.35), les concentrations en CH au contact et dans la pâte diminuent avec la quantité de fumée de silice ajoutée au coulis. Cependant, il semble qu'une addition de 10% de fumée de silice au coulis modifierait seulement les concentrations présentes dans la pâte et aurait peu d'effet sur celles au contact de la roche. Cette observation rejoint les analyses de CARLES-GIBERGUES [1982], selon lequel les cristaux de CH auraient tendance à se maintenir à l'interface étant donné que ceux-ci sont accolés contre le granulat et soustraits à l'action de la fumée de silice.

Comme observé pour les coulis ayant mûri 7 jours (Fig. 5.30), il semble que la différence de concentration en CH, entre la zone de faible concentration et le coeur du coulis, diminue avec la quantité de fumée de silice ajoutée au mélange, mais que les limites de variation de concentration du CH augmentent. De plus, en comparant les résultats sur les coulis ayant mûri 7 et 28 jours, ces limites de variation de concentration de CH auraient augmenté avec le vieillissement des coulis. Pour les coulis de ciment sans fumée de silice et avec 10% de fumée de silice, les limites augmenteraient de 150 µm à environ 180 µm et, pour les coulis avec 20% et 50% de fumée de silice, les limites augmenteraient de 175 µm et 185 µm à environ 190 µm pour les deux.

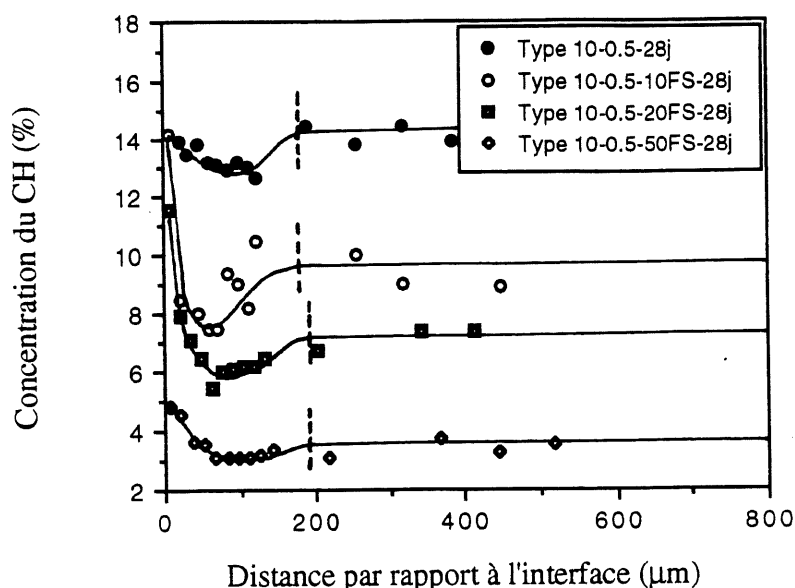


Figure 5.35 - Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

Selon les résultats des variations du pourcentage de perte de masse (à 1000° C), le contenu en minéraux hydratés à l'interface et au coeur du coulis diminue lorsque la quantité de fumée de silice augmente dans le mélange (Fig. 5.36). En comparant ces résultats à ceux obtenus des coulis âgés de 7 jours (Fig. 5.31), on constate que les quantités de nouveaux produits hydratés ont augmenté aux interfaces et au coeur des coulis, mais que ces augmentations sont d'autant plus faibles lorsque la quantité de fumée de silice augmente dans les coulis. De plus, en comparant ces augmentations, on note qu'elles sont plus élevées aux interfaces qu'au coeur des coulis. Comme mentionné antérieurement, cette observation signifierait que la zone de transition se remplirait plus rapidement de nouveaux produits hydratés étant donné que sa porosité serait plus élevée que celle du coeur du coulis. Dans le cas des coulis avec ajout fumée de silice, si ces différences sont moins marquées c'est que la porosité de la zone de transition par rapport à celle du coeur du coulis serait plus homogène. Finalement, on remarque que les limites de variation du pourcentage de perte de masse ont augmenté durant le mûrissement : pour des additions de 0%, 10%, 20% et 50% de fumée de silice au mélange, ces limites ont augmenté à 180, 180, 140 et 120 μm respectivement.

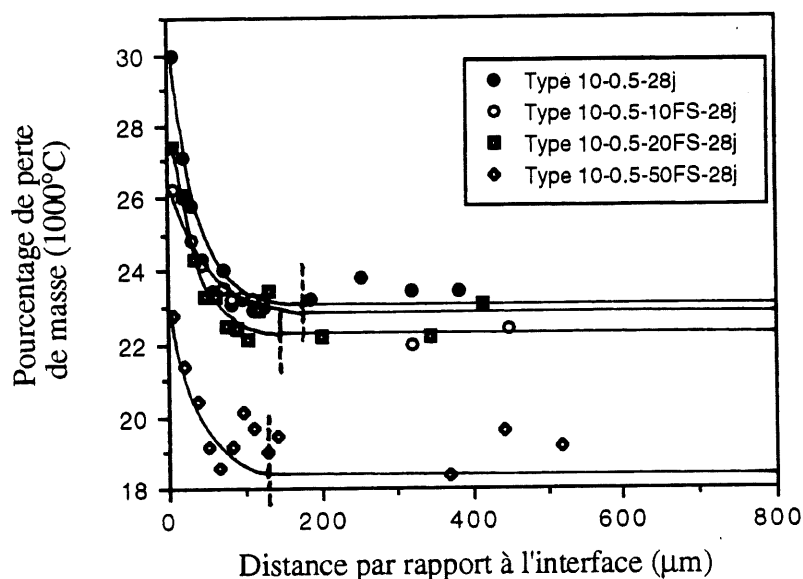


Figure 5.36 - Effet de la quantité de fumée de silice sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000° C) par rapport à la distance à l'interface

Par la combinaison des résultats obtenus par la DRX-solide et par l'ATG sur des poudres, on constate que l'addition de fumée de silice au mélange modifie la minéralogie et la microstructure de la zone de transition. Une addition supérieure à 10% de fumée de silice aurait pour effet de diminuer la croissance des aluminates hydratés et de consommer une partie des CH à l'interface. De plus, les résultats ont montré que la corrélation entre les limites de variation de concentration de CH et les limites de variation du pourcentage de perte de masse diminuait avec la quantité de fumée de silice ajoutée au mélange; la limite fixée par les variations de CH augmente alors que la limite fixée par les variations du pourcentage de perte de masse diminue. Il est difficile d'interpréter ce phénomène, c'est pourquoi il sera repris plus en détail au chapitre 8.

5.4.6 Rôle du superplastifiant

Pour étudier l'effet du superplastifiant sur la zone de transition, deux coulis à base de ciment de type 10 ayant des rapports E/C de 0,25 ont été préparés. Les concentrations de superplastifiant ajoutées au coulis étaient de 1 et de 5% en poids d'extraits secs du poids de ciment utilisé. Avant leur préparation pour analyse, les éprouvettes ont mûri 7 jours en chambre humide (100% h.r.). La densité des coulis a été calculée et estimée à 2,1 g/cm³ (Annexe A).

Selon les spectres de DRX-solide pris aux interfaces roche/coulis (Fig. 5.37 et 5.38), il y aurait eu peu d'hydratation des coulis de ciment après 7 jours de mûrissement, car on observe que les intensités des raies de diffraction aux rayons X des minéraux hydratés sont très faibles. Cela indique que la quantité d'eau présente dans la zone de transition, pour ces deux coulis, serait très faible. L'absence de carboaluminate hydraté aux interfaces confirme aussi cette conclusion. De plus, selon la hauteur des pics de diffraction aux rayons X de l'AFt et d'un point de vue qualitatif, ce minéral semble croître au contact de la roche lorsque la quantité de superplastifiant augmente dans le mélange. Cette observation confirme les résultats obtenus par HANNA [1987] selon lequel la concentration en AFt augmenterait avec la quantité de superplastifiant ajoutée au mélange.

L'analyse des spectres de DRX-solide pris au coeur des coulis de ciment (Fig. 5.39 et 5.40) montre qualitativement que l'hydratation à ces endroits serait légèrement inférieure à celle de l'interface, ce qui indique qu'il y aurait probablement eu, lors de l'enrobage du coulis sur la roche, une bonne homogénéité dans l'arrangement des grains anhydres de ciment entre l'interface et le coeur du coulis. Cependant, étant donné les différences élevées entre les intensités des raies de diffraction aux rayons X des AFt mesurées aux interfaces par rapport à celles mesurées au coeur des coulis, il est possible que la zone de transition soit essentiellement constituée de ce minéral rendant ainsi difficile sa caractérisation par la DRX-solide.

L'analyse des indices d'orientation des cristaux de CH par rapport à la distance à l'interface (Fig. 5.41) montre que la quantité d'ajout de superplastifiant ne modifierait pas l'orientation préférentielle des cristaux de CH à l'interface et dans le coeur du coulis de ciment canadien (type 10, rapport E/C = 0,25). Même si ces résultats vont à l'encontre des observations de HANNA [1987], l'utilisation du ciment canadien de type 10 et la faible quantité d'eau ajoutée au mélange pourraient être les causes des différences d'observation.

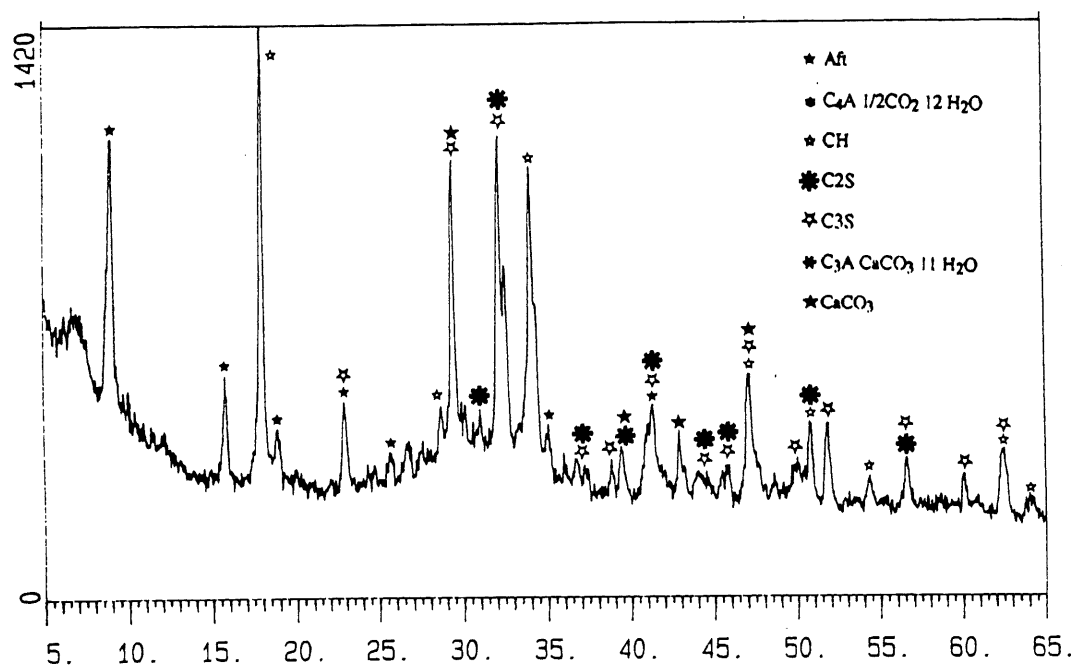


Figure 5.37 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec 1% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge : 7 jours)

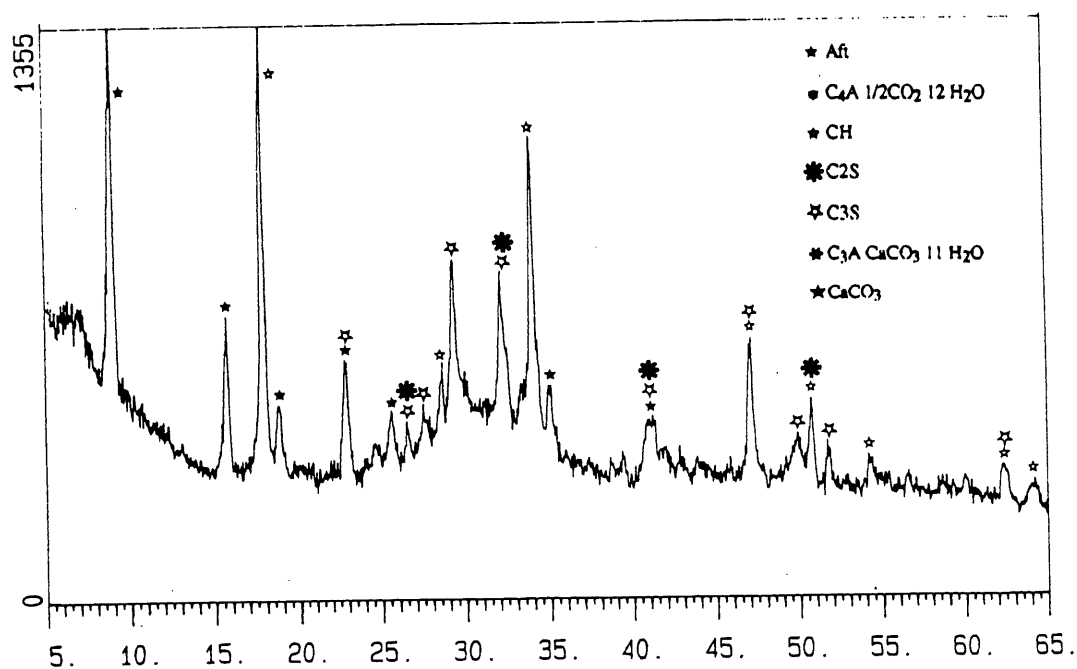


Figure 5.38 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec 5% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge : 7 jours)

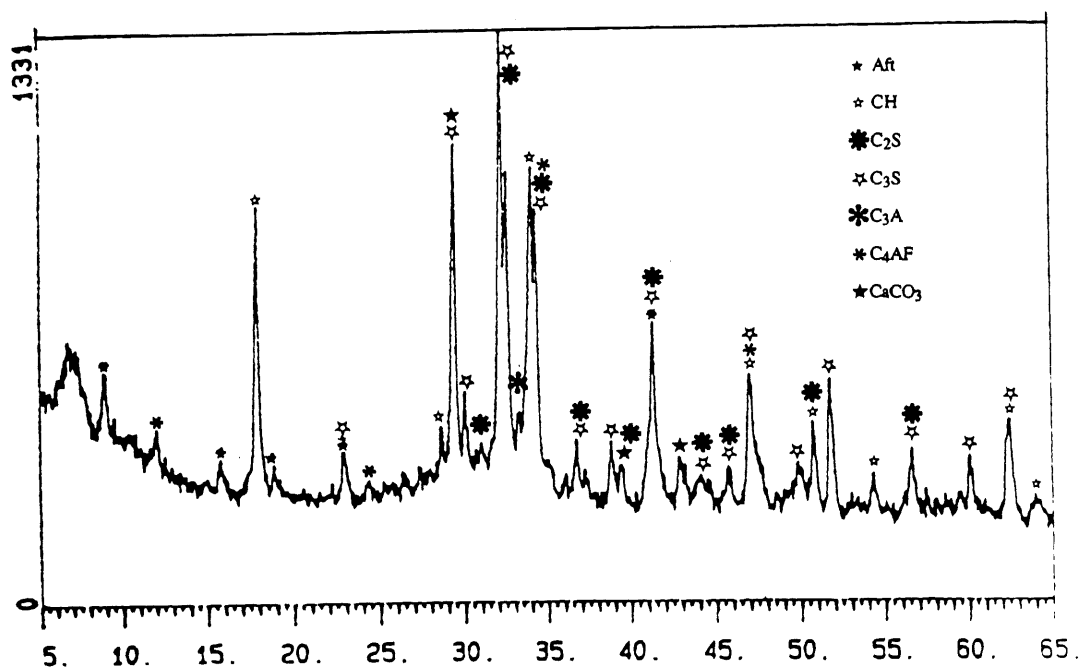


Figure 5.39 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment avec 1% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge : 7 jours)

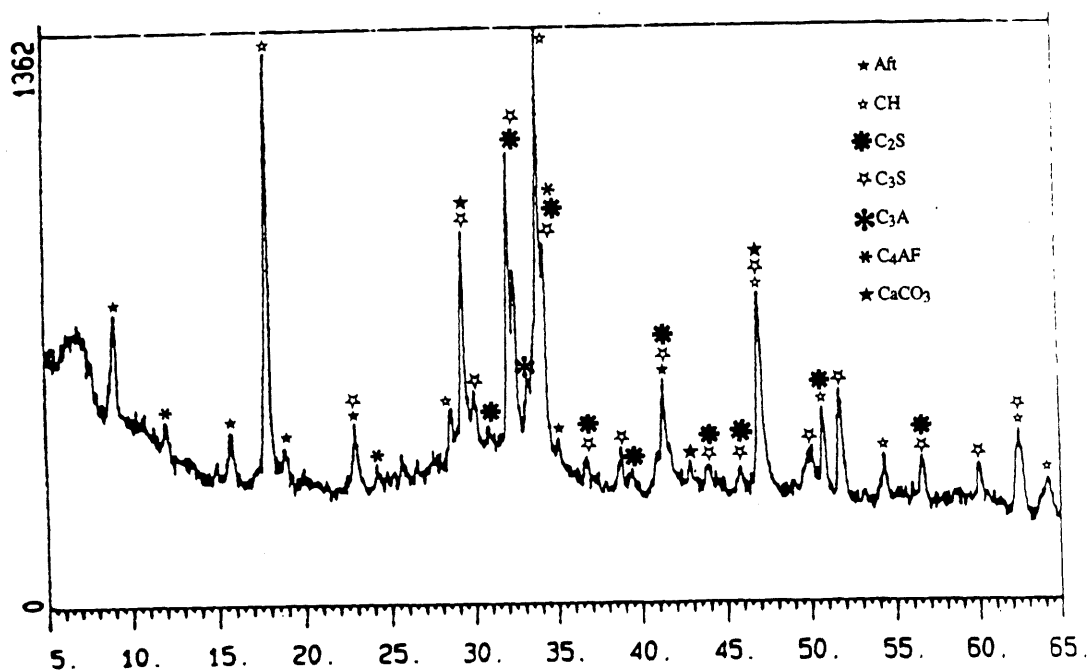


Figure 5.40 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment avec 5% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge : 7 jours)

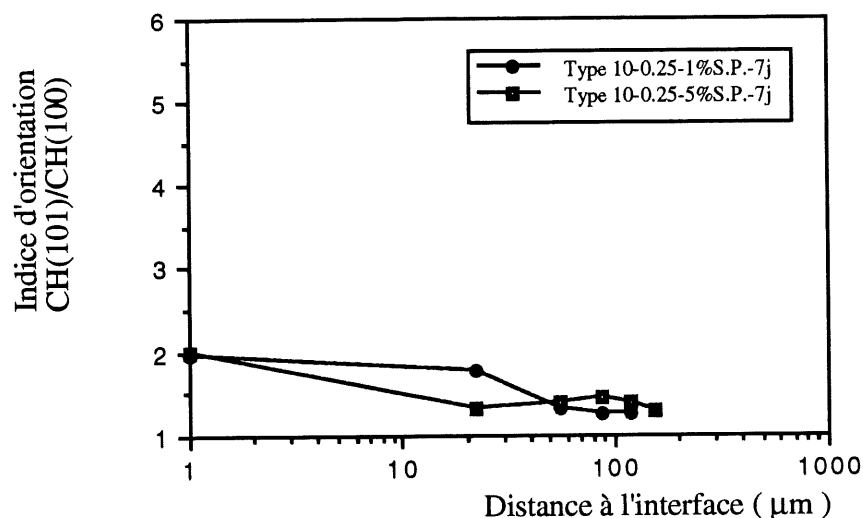


Figure 5.41 - Effet du superplastifiant sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge : 7 jours)

Selon les résultats des analyses d'ATG (Fig. 5.42), les concentrations en CH à l'interface et au coeur des deux coulis de ciment sont très faibles. De plus, pour le coulis avec 5% de superplastifiant, la concentration en CH au contact de la roche est inférieure à celle trouvée au coeur du coulis. Cela vient rehausser l'hypothèse selon laquelle la zone de transition pour ces deux coulis serait présente, mais que le CH dans cette zone ne serait probablement pas le minéral dominant. Compte tenu de la forte intensité des raies de diffraction aux rayons X de l'AFt sur les spectres de DRX lorsque la quantité de superplastifiant augmente dans le mélange, on peut supposer que ce minéral domine à l'interface. Il est intéressant de constater que les limites des variations de concentration du CH ont légèrement diminué aux environs de 130 à 135 µm. Il semble donc que l'ajout de superplastifiant favorise un meilleur compactage des grains de ciment au contact de la roche et réduise légèrement l'épaisseur de la zone de transition.

L'observation des variations du pourcentage de perte de masse (à 1000° C) par rapport à la distance à l'interface (Fig. 5.43) montre que le contenu en minéraux hydratés aux interfaces est plus élevé que celui trouvé au coeur des coulis et que la limite de ces variations se situe aux environs de 140 µm. Selon ces résultats, l'ajout de superplastifiant au coulis ne modifierait donc pas de façon significative l'épaisseur de la zone de transition. Cependant, il est surprenant d'observer que les pourcentages de perte de masse soient aussi élevés aux interfaces et au coeur des coulis pour des rapports E/C de 0,25. Si l'on compare ces résultats au coulis de rapport E/C de 0,30 sans superplastifiant (Fig. 5.14), on remarque que l'écart des pourcentages de perte de masse aux interfaces et au coeur des coulis est de 1,6% et de -0,30% pour le coulis avec 1% de superplastifiant et de 6,4%

et de 2% pour le coulis avec 5% de superplastifiant. À notre avis, deux raisons pourraient expliquer ce phénomène : il est possible que le superplastifiant, de par sa composition organique, ait affecté les résultats des analyses d'ATG; ensuite, les minéraux formés, principalement à l'interface, posséderaient une forte quantité d'eau de constitution, ce qui engendrerait, lors des analyses d'ATG, des mesures de pourcentage de perte de masse élevées.

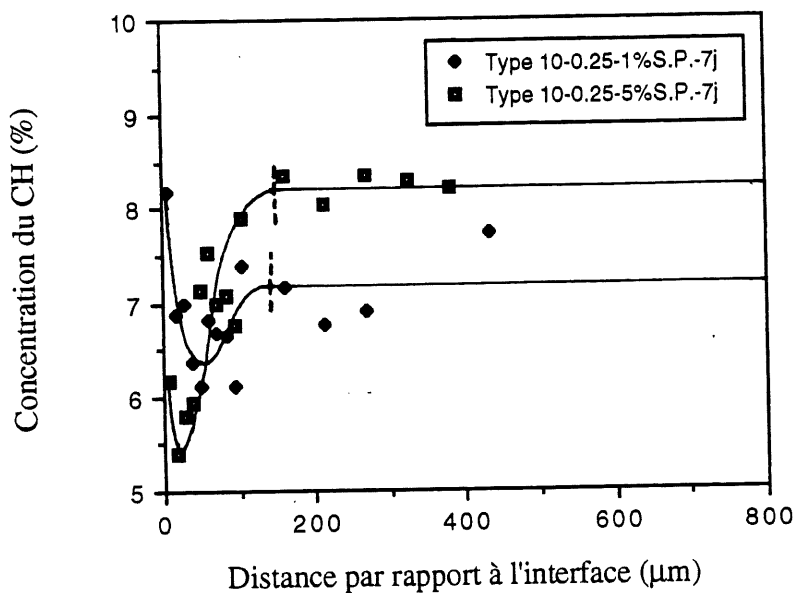


Figure 5.42 - Effet de la quantité de superplastifiant sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

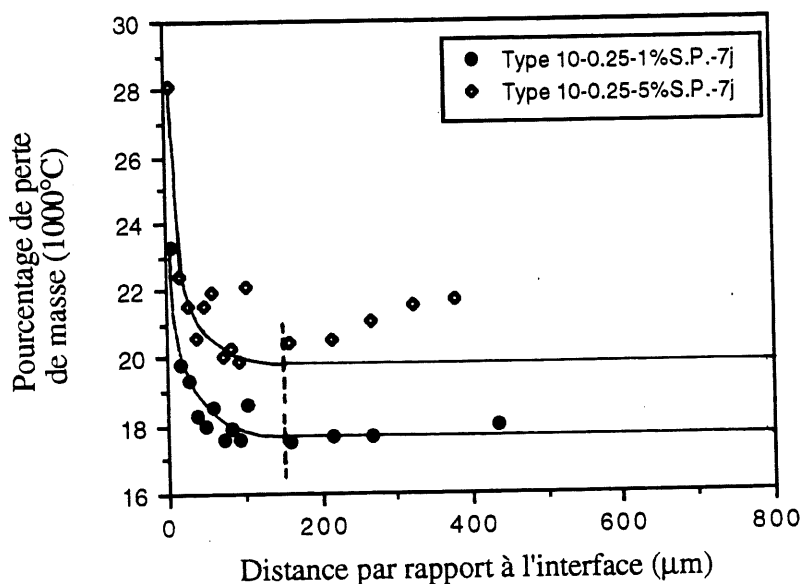


Figure 5.43 - Effet de la quantité de superplastifiant sur les variations du pourcentage de perte de masse (1000° C) par rapport à la distance à l'interface

Selon les renseignements obtenus de Irène Lévesque (technicienne de laboratoire à l'Université de Sherbrooke), des analyses d'ATG sur des cristaux solides de superplastifiant ont montré que le pourcentage de perte de masse à 1094° C était de 55,1% (Fig. 5.44). Cela signifierait que le pourcentage de perte de masse occasionné par 5% de superplastifiant au mélange pourrait produire au maximum (en supposant que le mélange soit composé essentiellement de ciment) une augmentation du pourcentage de perte de masse d'environ 2,7%. Ce résultat pourrait expliquer la hausse au coeur des coulis, mais ne pourrait pas entièrement expliquer la forte hausse mesurée à l'interface pour le coulis contenant 5% de superplastifiant, à moins qu'il y ait eu accumulation de superplastifiant au contact de la roche.

Pour vérifier l'hypothèse de la présence à l'interface d'une forte concentration de minéraux ayant une forte quantité d'eau de constitution et qu'il s'agirait d'Aft, selon les analyses de DRX-solide, une comparaison entre les spectres d'ATG des coulis ayant 1% et 5% de superplastifiant et du coulis de rapport E/C égal à 0,30 a été réalisée. L'objectif de cette comparaison était d'essayer d'évaluer les différences de concentration d'Aft pour ces trois mélanges. Malheureusement, il est très difficile d'évaluer les concentrations d'Aft dans les coulis de ciment durci puisque ce minéral commence à se décomposer à 60° C et que sa forme complète d'oxydation est à 1000° C [GALIAS, 1982]. Cependant, selon les études de GALIAS [1982] sur des échantillons d'ettringite pure, après 48 heures et à température de 100° C, l'ettringite disparaît entièrement et seul un produit cristallin d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est observé. Ainsi, pour pouvoir évaluer semi-quantitativement le pourcentage de perte de masse occasionné par l'Aft, les mesures comparatives des pourcentages de perte de masse ont été faites entre 25 et 150° C. Ces limites ont été choisies pour évaluer les variations de perte de masse causées par l'Aft puisque la température est toujours en montée durant les analyses à l'ATG et que, à 100° C, la décomposition de l'ettringite n'a sûrement pas été complétée. Il est certain que, entre ces températures, toute l'eau absorbée dans l'échantillon ainsi qu'une partie dans les gels de C-S-H va affecter les résultats. Cependant, étant donné que les échantillons ont subi le même temps de séchage de 7 jours et que l'écart des rapports E/C n'est pas trop élevé, l'erreur engendrée par ces pertes d'eau est négligée.

Selon les spectres d'ATG des coulis (Fig. 5.45 à 5.47), on remarque que le pourcentage de perte de masse mesuré à 150° C pour le coulis de rapport E/C de 0,30 est d'environ 5,7%, tandis que, pour les coulis (rapport E/C = 0,25) avec 1% et 5% de superplastifiant, ils sont de 6,9% et 9,8% respectivement. Cela pourrait signifier que les écarts des pourcentages de perte de masse occasionnée par les Aft seraient de 1,2% et de 4,1% pour les coulis avec 1% et 5% de superplastifiant par rapport au coulis de référence (rapport E/C = 0,30 (Fig. 5.30)).

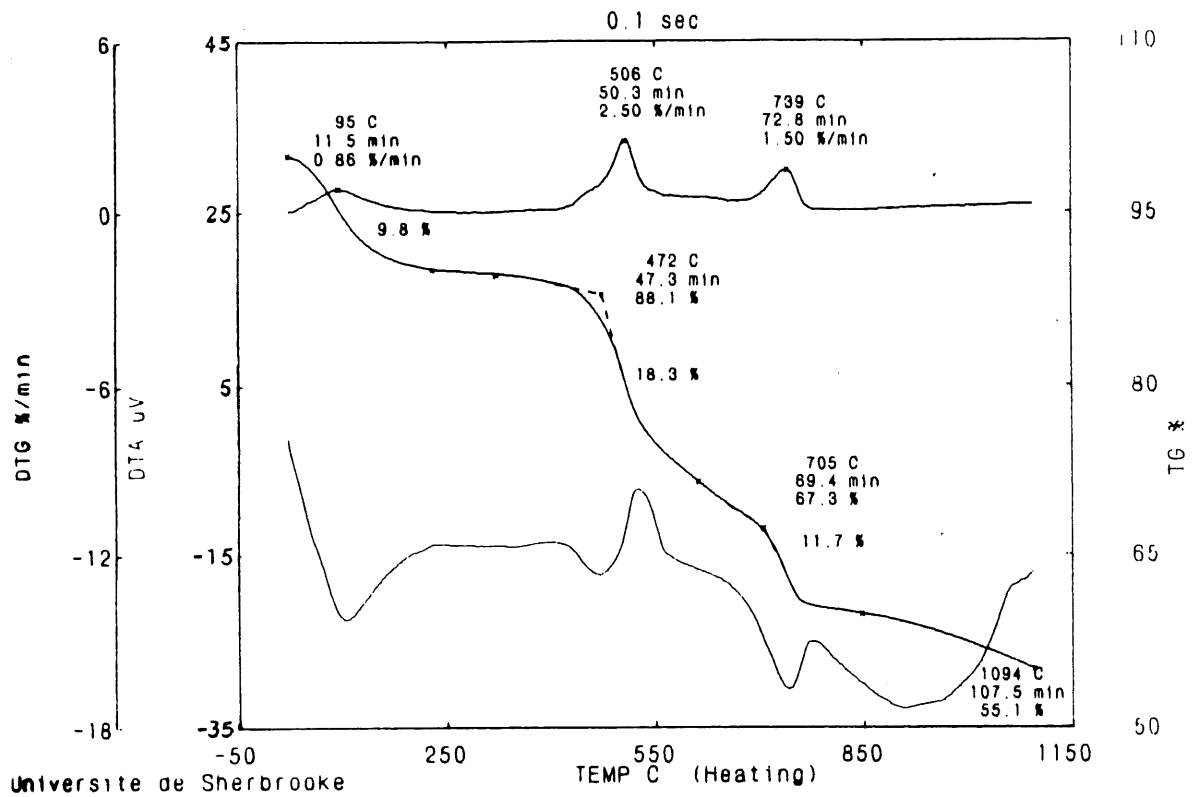


Figure 5.44 - Diagramme d'ATG de cristaux solides de superplastifiant (Disal)

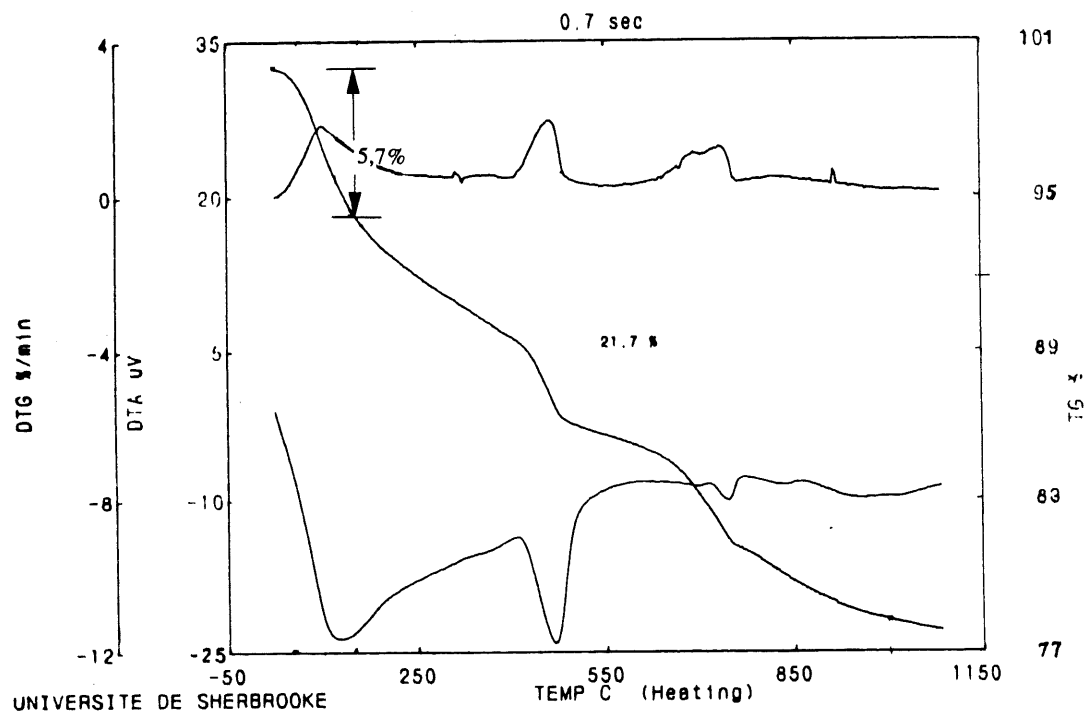


Figure 5.45 - Spectre d'ATG de l'interface roche/coulis de ciment (ciment de type 10, rapport E/C = 0,30, âge : 7 jours)

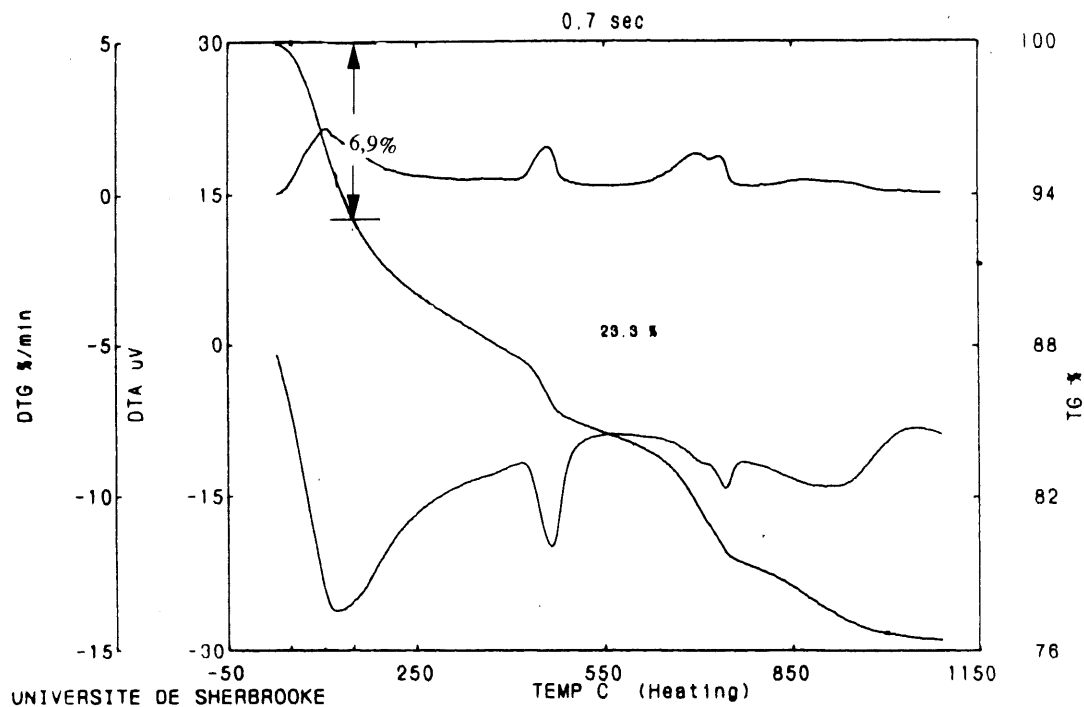


Figure 5.46 - Spectre d'ATG de l'interface roche/coulis de ciment avec 1% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge : 7 jours)

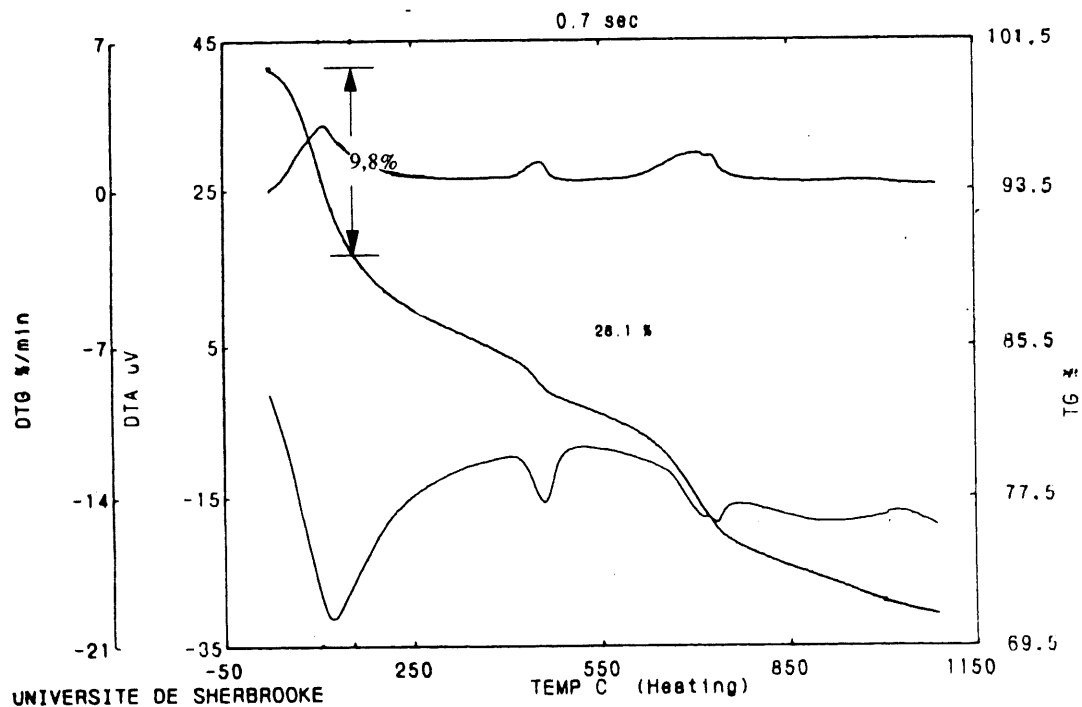


Figure 5.47 - Spectre d'ATG de l'interface roche/coulis de ciment avec 5% de superplastifiant (ciment de type 10, rapport E/C = 0,25, âge : 7 jours)

À partir des résultats obtenus, il semble donc que les fortes pertes de masse enregistrées aux interfaces pour les coulis (rapport E/C = 0,25) avec 1% et 5% de superplastifiant soient dues en grande partie à la présence d'ettringite dont la quantité augmenterait avec le pourcentage de superplastifiant. De plus, l'augmentation de la quantité de superplastifiant dans le coulis viendrait aussi augmenter quelque peu les pourcentages de perte de masse partout à travers le coulis de ciment.

Par la combinaison des résultats obtenus par la DRX-solide et l'ATG sur poudre, la zone de transition roche/coulis de ciment serait affectée par la présence de superplastifiant. Il semble que le dosage en superplastifiant favorise la croissance d'Aft au contact de la roche. De plus, les analyses indiquent que la zone de transition pourrait diminuer en épaisseur avec l'ajout de superplastifiant. Cependant, étant donné les faibles variations mesurées et que celles-ci ne sont pas significatives, nous considérons que l'ajout de superplastifiant à base de sulfonate de naphthalène a peu ou pas d'effet sur l'épaisseur de la zone de transition.

5.4.7 Rôle de l'addition d'un agent expansif (poudre d'aluminium)

Pour étudier les effets de l'addition d'un agent expansif dans le coulis de ciment, deux coulis à base de ciment de type 10, ayant un rapport E/C de 0,50, ont été utilisés. Dans l'un de ces deux coulis, de la poudre d'aluminium a été ajoutée, à un dosage de 0,007% du poids de ciment. Avant leur préparation pour analyse, les éprouvettes ont mûri 7 jours en chambre humide (100% h.r.). Pour les deux coulis, leur densité a été calculée et estimée à 1,8 g/cm³ (Annexe A).

Selon les spectres de DRX-solide pris aux interfaces roche/coulis de ciment (Fig. 5.1, 5.48), la minéralogie présente dans cette zone est sensiblement la même pour les deux coulis analysés. Cependant, selon l'intensité des raies de diffraction aux rayons X, il semble qualitativement que le coulis expansif développerait plus de CH et d'Aft à l'interface, mais moins d'aluminates hydratés. L'hydratation des C₃A serait ainsi mieux contrôlée par les sulfates en solution. Il est possible que, durant l'expansion du coulis, la zone de transition ait été écrasée contre la roche et que les espaces intergranulaires aient été réduits en empêchant une accumulation d'eau près de l'interface.

Selon les spectres de DRX-solide pris au coeur des coulis de ciment (Fig. 5.3 et 5.49), on remarque que les intensités des raies de diffraction aux rayons X des minéraux hydratés de ciment sont plus faibles que celles observées sur les spectres pris aux interfaces. Qualitativement, cela signifierait que le contenu en minéraux hydratés, pour les deux coulis, serait plus élevé à l'interface qu'au coeur du coulis. Ainsi, ces résultats indiquent que la zone de transition serait présente au contact de la roche pour le coulis de ciment expansif.

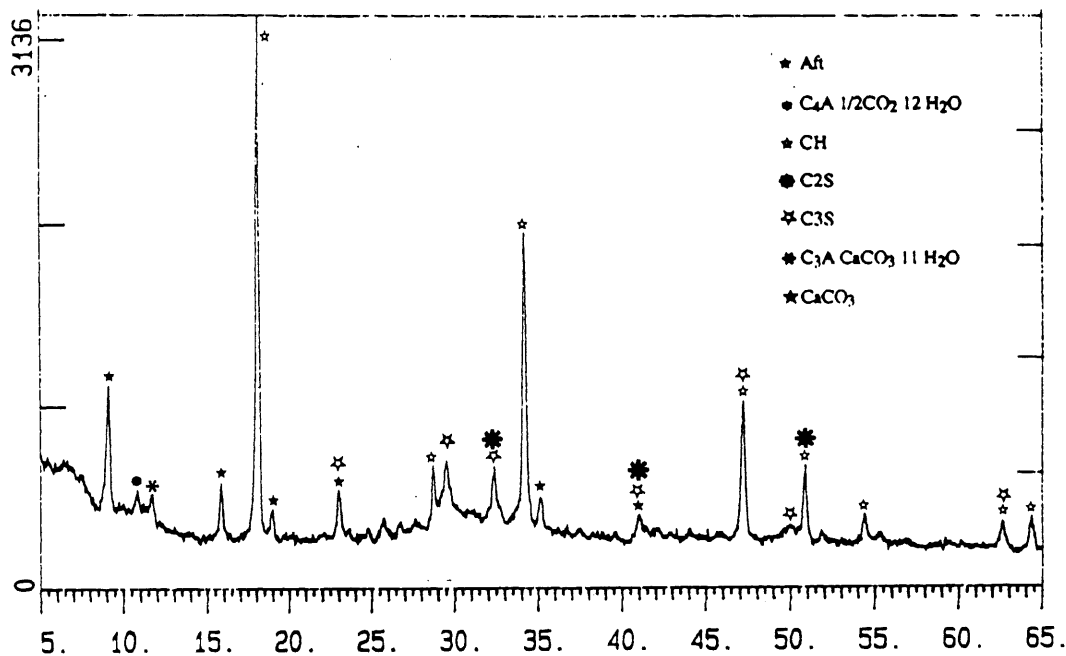


Figure 5.48 - Spectre de DRX-solide de l'interface roche/coulis de ciment avec un agent expansif (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

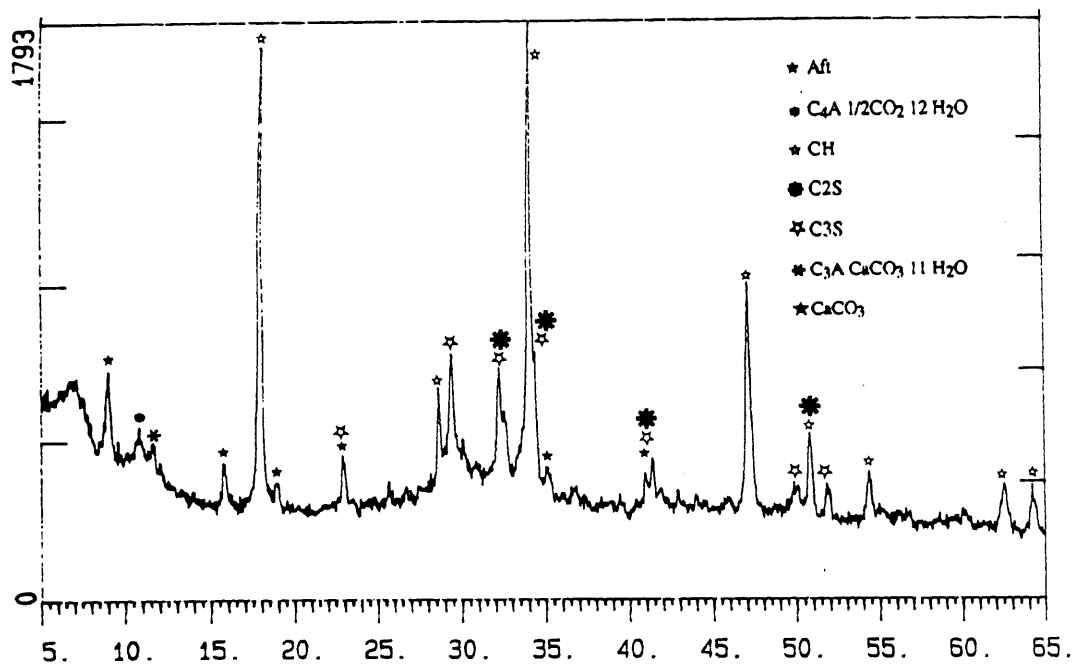


Figure 5.49 - Spectre de DRX-solide du coulis de ciment avec un agent expansif (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

Les valeurs des indices d'orientation des cristaux de CH à l'interface (Fig. 5.50) montrent qu'il y aurait une légère augmentation de l'orientation préférentielle des cristaux de CH avec le coulis de ciment expansif. Il est possible que cette hausse soit due à une plus forte concentration de CH à l'interface. Cependant, étant donné que cette augmentation est faible, on ne peut rien conclure. De même, la représentation graphique de cet indice, par rapport à la distance à l'interface, montre qu'il y a peu de différence, pour les deux coulis analysés, au coeur des échantillons.

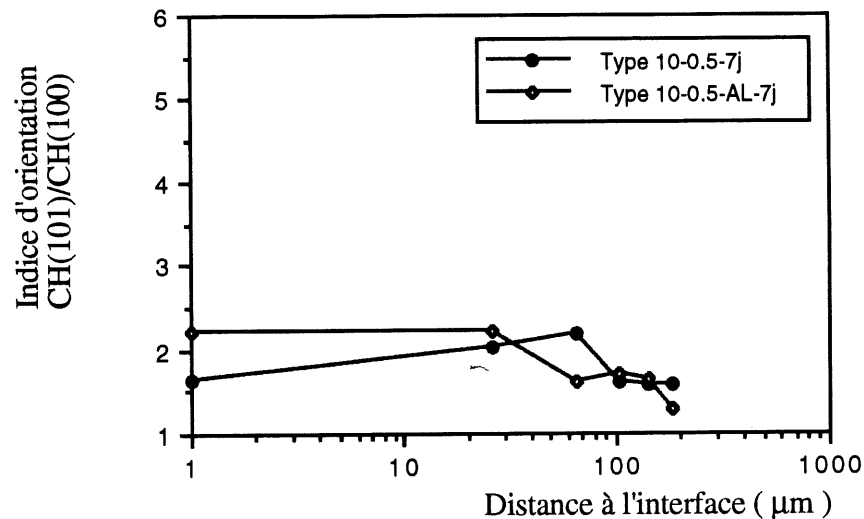


Figure 5.50 - Effet d'un agent expansif sur l'indice d'orientation du CH dans la zone de transition (ciment de type 10, rapport E/C = 0,50, âge : 7 jours)

Selon les analyses d'ATG des coulis de ciment (Fig. 5.51), on remarque que l'ajout d'un agent expansif au coulis ne modifie pas le comportement général des variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface. Cependant, on note que la limite des variations de concentration du CH a diminué aux environs de 100 μm et que la concentration en CH a augmenté à l'interface. Cela semble confirmer les résultats d'analyse obtenus par la DRX-solide, c'est-à-dire que la zone de transition aurait été écrasée contre la roche durant l'expansion du coulis de ciment. Par suite de cet écrasement, les espaces intergranulaires de cette zone auraient diminué suffisamment pour empêcher une trop forte accumulation d'eau et ainsi favoriser le développement du CH plus que celui des aluminates hydratés.

L'observation des variations du pourcentage de perte de masse (à 1000° C) montre que la quantité de produits hydratés du ciment, à l'interface et au coeur du coulis, est sensiblement la même pour les deux coulis de ciment étudiés (Fig. 5.52). Cependant, ces résultats indiquent que la limite de ces variations a diminué pour le coulis expansif aux environs de 120 μm. Ces résultats

confirment les résultats obtenus à partir des variations de concentration de CH, c'est-à-dire que l'épaisseur de la zone de transition serait réduite par l'ajout d'un produit expansif au coulis de ciment.

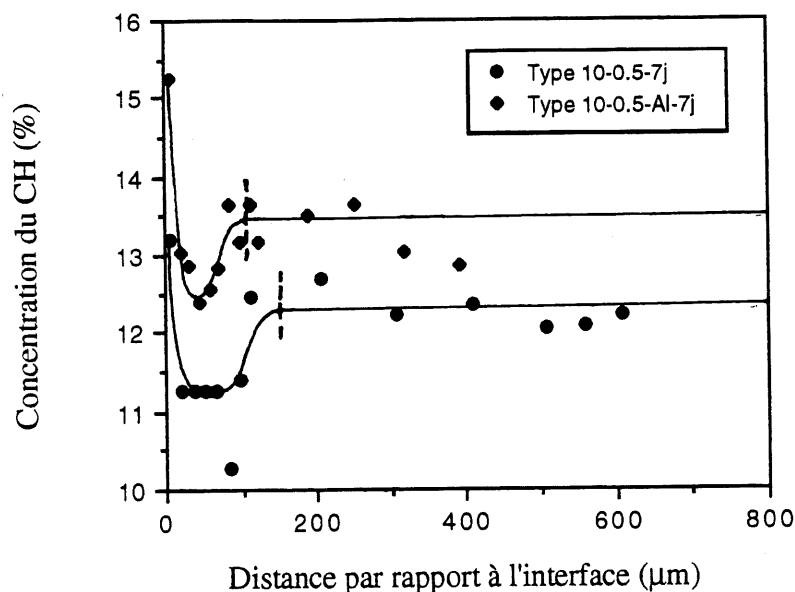


Figure 5.51 - Effet d'un agent expansif sur les variations de concentration du CH par rapport à la distance à l'interface

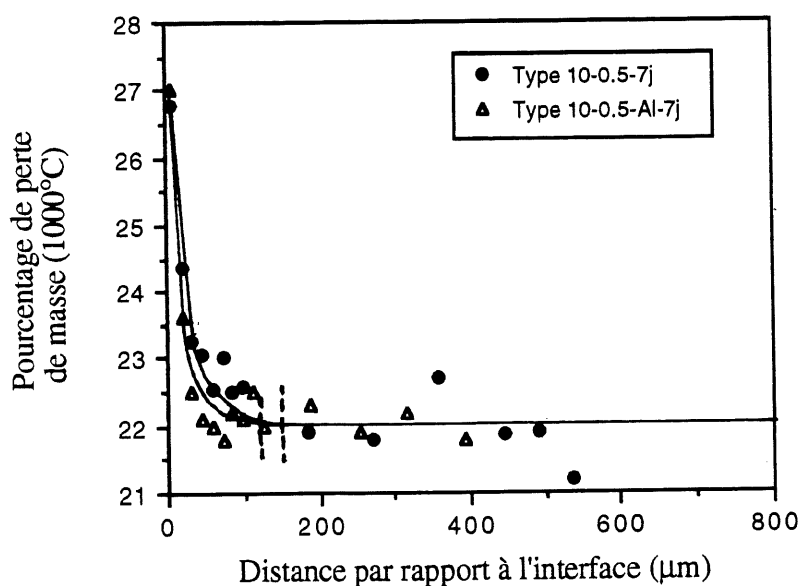


Figure 5.52 - Effet d'un agent expansif sur les variations de perte de masse (1000° C) par rapport à la distance à l'interface

Selon la combinaison des résultats obtenus par la DRX-solide et par l'ATG, l'ajout d'un agent expansif au coulis de ciment aurait pour effet de diminuer l'épaisseur de la zone de transition. Cette réduction pourrait être attribuée à un écrasement de cette zone due à l'expansion du coulis en début d'hydratation (à l'état frais). Cette expansion aurait pour effet de diminuer l'espacement intergranulaire au contact de la roche et de diminuer suffisamment la quantité d'eau dans cette zone pour favoriser la croissance du CH et de l'AFt au détriment des aluminates hydratés.

5.5 Conclusion

Selon l'ensemble des résultats obtenus à partir des analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre, même si les analyses ont montré que les ciments Portland utilisés dans cette recherche ne favorisent pas la croissance des cristaux de CH à s'orienter avec leur plan (001) parallèle à l'interface roche/coulis, celles-ci ont montré que la zone de transition roche/coulis de ciment était toujours présente quel que soit le type de coulis de ciment utilisé. La minéralogie et la microstructure de cette zone sont particulières à chaque coulis et dépendent des caractères physiques et chimiques de tous les constituants qui forment le mélange.

Comme constaté au chapitre 4, pour la majorité des mélanges de coulis qui ont été étudiés, la zone de transition à jeune âge (≈ 7 jours) serait d'environ $150\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et serait constituée de deux parties distinctes. On retrouverait une région plus riche en CH au contact de la roche ($\approx 20\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) et, juste derrière celle-ci, une région plus pauvre en CH par rapport aux quantités mesurées dans le reste du coulis de ciment durci. De plus, selon les analyses, la quantité de produits hydratés du ciment dans la zone de transition serait plus élevée que celle trouvée ailleurs. Avec le temps de mûrissement du coulis, la zone de transition augmenterait en taille (passerait d'environ $150\ \mu\text{m}$ à environ $180\ \mu\text{m}$) et elle subirait un remplissage progressif de nouveaux matériaux hydratés du ciment. Malheureusement, puisque les analyses portaient seulement sur des échantillons de coulis de ciment durci âgés de 7 et 28 jours, il est impossible, à l'heure actuelle, de savoir si l'épaisseur maximum de la zone de transition avait été atteinte.

La composition chimique du ciment, la quantité d'eau de gâchage et l'ajout de superplastifiant à base de sulfonate de naphthalène ne modifieraient pas d'une façon marquée l'épaisseur de la zone de transition. Cependant, ils affecteraient grandement la minéralogie et la concentration de ces minéraux dans cette zone. En fait, il a été trouvé que les paramètres qui peuvent modifier l'épaisseur de la zone de transition sont la finesse du ciment, l'ajout de fumée de silice à une concentration supérieure à 10% du poids du ciment et l'utilisation d'un agent expansif.

CHAPITRE 6

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DE LA ZONE DE TRANSITION

6.1 Introduction

Les résultats des analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre ont montré que la zone de transition était toujours présente quel que soit le type de coulis de ciment utilisé. Cependant, la minéralogie et la microstructure de cette zone dépendent des caractères physiques et chimiques de tous les constituants qui forment le mélange.

Il est difficile d'évaluer les impacts qu'aurait cette zone sur l'efficacité et la durabilité des fissures de roche injectées au coulis de ciment sans connaître ses propriétés de transfert. Si la zone de transition est un chemin préférentiel d'écoulement de l'eau, les agents agressifs qu'elle peut véhiculer pourraient, à long terme, lessiver cette zone et produire une perte d'étanchéisation du milieu rocheux injecté.

Selon la revue de la documentation, la mise en évidence de propriétés de transfert plus élevées de la zone de transition par rapport à celle du reste du coulis de ciment durci n'a pas été démontrée clairement et ne fait pas le consensus des chercheurs qui ont travaillé sur ce sujet. Dans le but d'évaluer les propriétés de transfert de la zone de transition et de les comparer à celles du coulis de ciment durci, deux nouvelles techniques ont été utilisées employant la migration des ions circulant à travers des échantillons de roche injectée dont, pour une même section, la quantité de coulis de ciment reste toujours la même et où changent seulement le nombre et l'étendue des contacts roche-coulis. Nous avons d'abord utilisé une technique quantitative basée sur la migration des ions chlore (Cl^-) engendrée par un différentiel de concentration ionique (diffusion) et, deuxièmement, nous avons utilisé une technique semi-quantitative utilisant la migration des ions provoquée par un champ électrique de faible intensité. Pour les essais par diffusion ionique, nous avons utilisé comme base de comparaison le coefficient de diffusion apparente (D) et, dans le cas des essais par champ électrique de faible intensité, nous avons utilisé comme base de comparaison la densité de courant (I) circulant à travers les divers échantillons.

6.2 Description du coulis de ciment utilisé

Afin de déterminer si les propriétés de transfert de la zone de transition sont différentes de celles du coulis de ciment durci, l'ensemble des essais a été réalisé à l'aide d'un coulis de ciment Portland ordinaire (type 10), de rapport E/C de 0,50. Après l'injection du coulis à l'intérieur des trous des éprouvettes de roche, celles-ci ont été mises en chambre humide (100% h.r.) durant une période de 7 jours avant leur analyse.

6.3 Présentation des résultats

6.3.1 Essais de migration des ions chlore par diffusion

Selon les résultats obtenus des essais par diffusion des ions chlore, on observe que la quantité d'ions Cl^- ayant migré, pendant environ 3 mois, à travers l'éprouvette de roche est nettement inférieure à celle ayant migré à travers l'éprouvette composée essentiellement de coulis de ciment ou de roche injectée de coulis de ciment (Fig. 6.1 à 6.5).

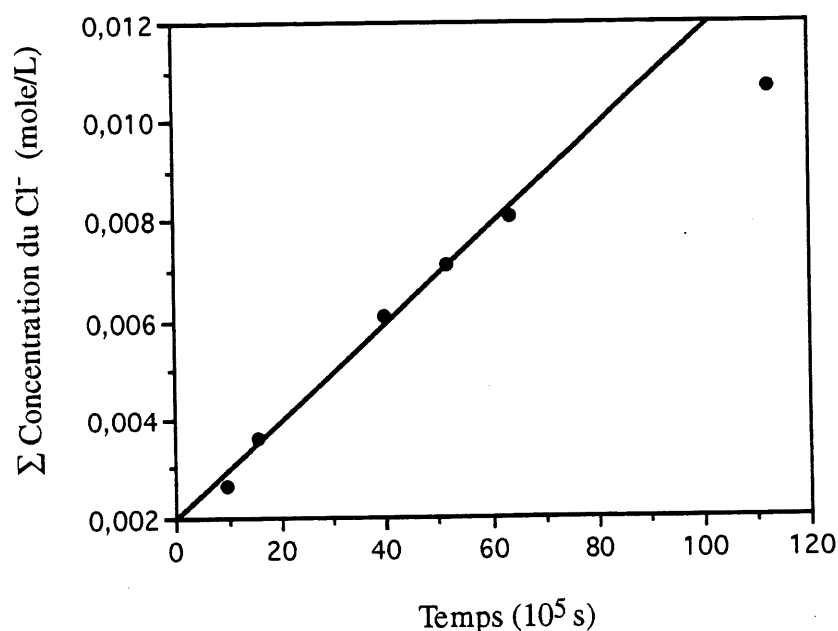


Figure 6.1 - Concentration du Cl^- ayant traversé l'éprouvette de roche en fonction du temps

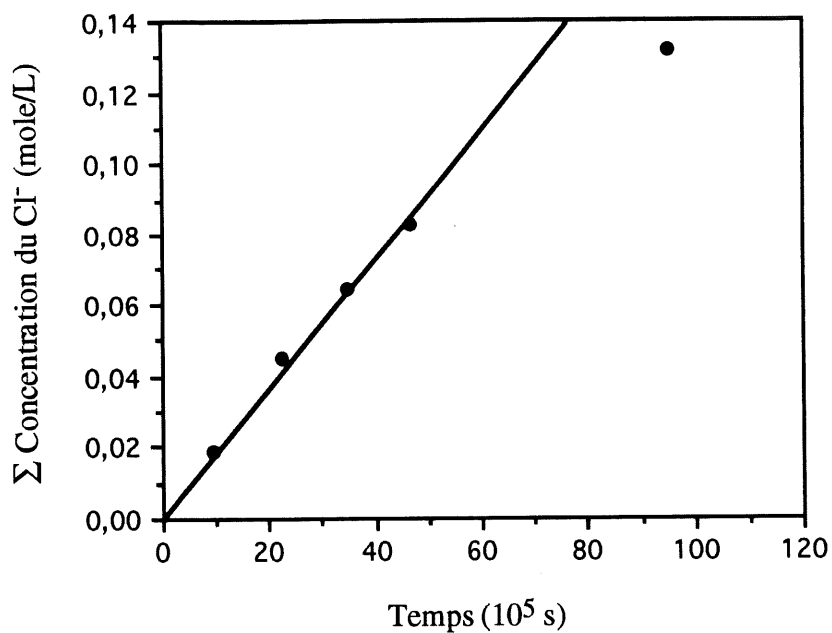


Figure 6.2- Concentration du Cl⁻ ayant traversé l'éprouvette de coulis de ciment durci en fonction du temps

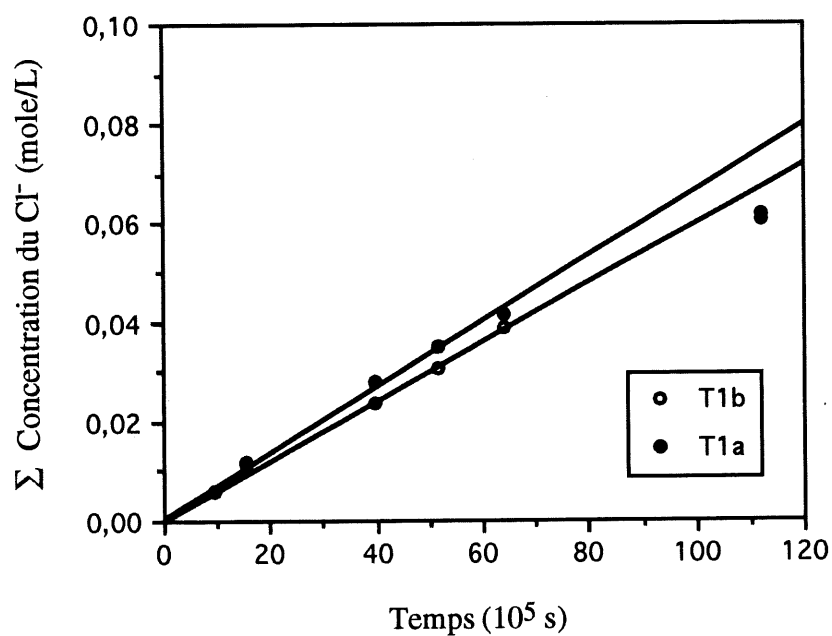


Figure 6.3 - Concentration du Cl⁻ ayant traversé l'éprouvette de roche avec 1 trou (Ø = 50 mm) injecté de coulis de ciment en fonction du temps

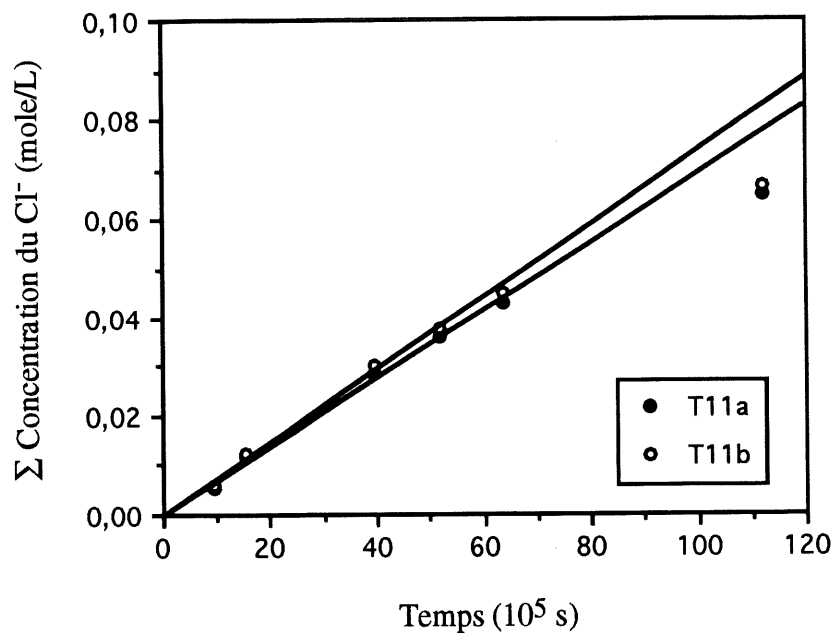


Figure 6.4 - Concentration du Cl^- ayant traversé l'éprouvette de roche avec 11 trous ($\varnothing = 15$ mm) injectés de coulis de ciment en fonction du temps

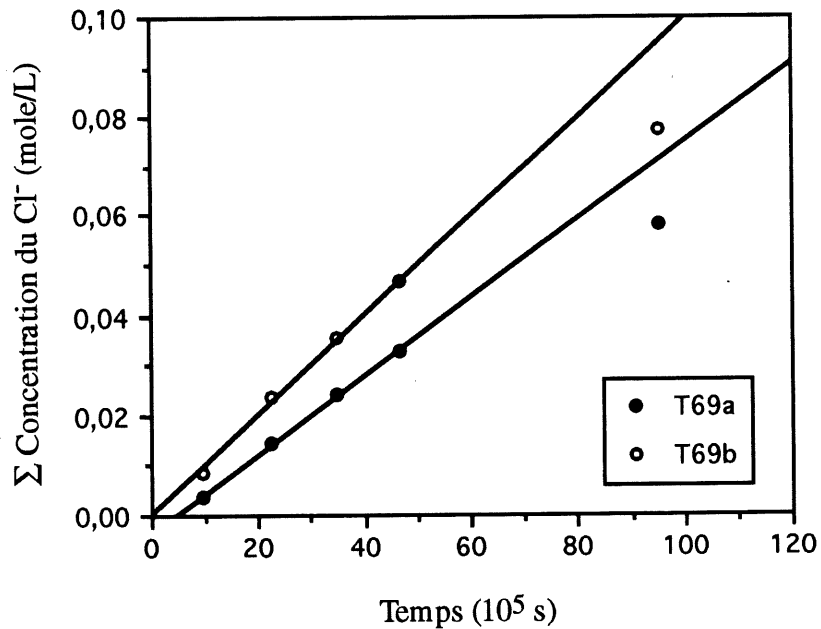


Figure 6.5 - Concentration du Cl^- ayant traversé l'éprouvette de roche avec 69 trous ($\varnothing = 6$ mm) injectés de coulis de ciment en fonction du temps

Le coefficient D étant calculé à partir de l'équation 3-12, les résultats présentés dans le tableau 6.1 montrent que le coefficient de diffusion apparente du coulis de ciment durci est plus élevé que celui de la roche et qu'il augmente dans les autres éprouvettes avec l'étendue de la zone de transition.

TABLEAU 6.1 - COEFFICIENT DE DIFFUSION APPARENTE DES IONS CHLORE (Cl^-) ($10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)

(R)	3,99
(P)	59,8
RP-T1A	68,3
RP-T1B	76,0
RP-T11A	74,5
RP-T11B	82,5
RP-T69A	94,0
RP-T69B	113,7

Afin de quantifier la contribution de la zone de transition par rapport au coulis de ciment durci, nous avons supposé que l'épaisseur de cette zone ayant une plus forte porosité était de $100 \mu\text{m}$. Connaissant la surface que représente cette zone (A_i) et la surface totale qu'occupe le coulis de ciment durci (A_t), nous avons tracé un graphique représentant le coefficient de diffusion apparente (D) en fonction du rapport (A_i/A_t), exprimé en % (Fig. 6.6).

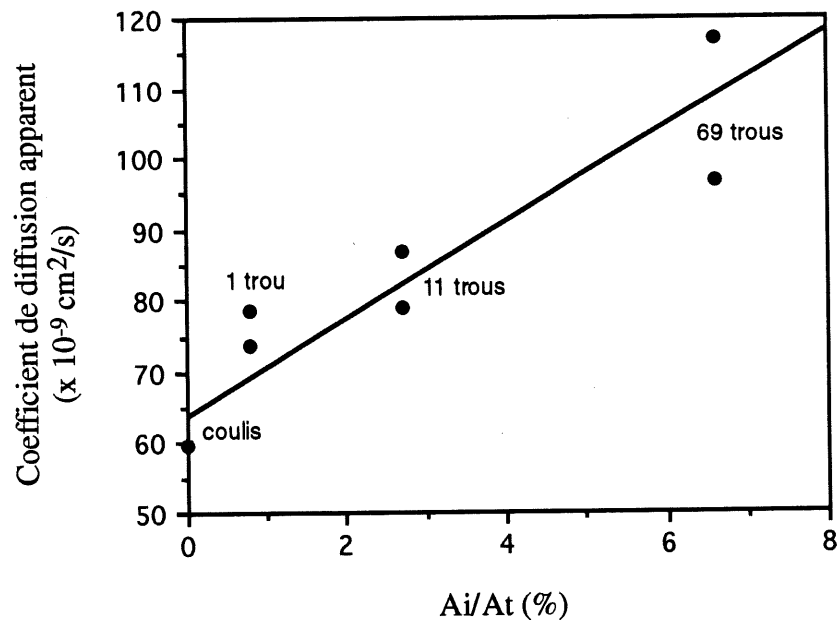


Figure 6.6 - Coefficient de diffusion apparente en fonction de (A_i/A_t)

Selon ce graphique, on constate qu'il y a une bonne linéarité entre les points, sauf pour l'éprouvette ayant un trou de 50 mm. À partir de l'équation obtenue de cette droite :

$$D = 6,81 \frac{A_i}{A_t} + 63 \quad (6-1)$$

pour une valeur de A_i/A_t égale à 100%, ce qui correspondrait à un échantillon dont la microstructure serait identique à celle de la zone de transition, on aurait un coefficient de diffusion apparente D de $744 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Cette valeur indique que la zone de transition aurait un coefficient de diffusion apparente (D) environ 12 fois supérieur à celui du coulis de ciment durci.

6.3.2 Migration des ions par champ électrique

Selon les résultats obtenus (Fig. 6.7 à 6.9), on constate que le courant électrique circulant à l'intérieur des éprouvettes contenant du coulis de ciment durci diminue avec le temps. Il est possible que ce phénomène provienne d'une désaturation ionique des eaux interstitielles contenues dans les pores du coulis de ciment durci. En fait, le champ électrique pourrait, par lessivage progressif, avoir abaissé la charge ionique des eaux interstitielles, ce qui aurait pour effet d'augmenter la résistivité du milieu et de réduire la conductivité électrique de l'échantillon. Avec la roche, on observe plutôt l'effet inverse, c'est-à-dire que le courant circulant à travers l'échantillon augmente avec le temps. Dans ce cas, il est possible que ce phénomène provienne d'une augmentation de la charge ionique des eaux interstitielles, produite par la migration des ions chlore et sodium vers l'intérieur de la roche, ce qui aurait pour effet d'augmenter les ponts électriques et résulterait en une augmentation de la conductivité électrique du milieu. Finalement, on remarque sur les graphiques représentant le courant circulant à travers l'éprouvette de coulis de ciment durci et les éprouvettes de roche injectée (Fig. 6.8 et 6.9) la présence de pics sur les courbes qui, à mesure que l'essai avance, semblent moins apparents. Il est intéressant de constater que ceux-ci correspondent aux périodes de vidange des échantillons. Cette observation renforce l'hypothèse selon laquelle les éprouvettes contenant du coulis de ciment pourraient subir une désaturation ionique des eaux interstitielles durant l'essai et, à mesure que celui-ci avance, on retrouverait un plus grand équilibre ionique entre les eaux interstitielles et les eaux dans les réservoirs.

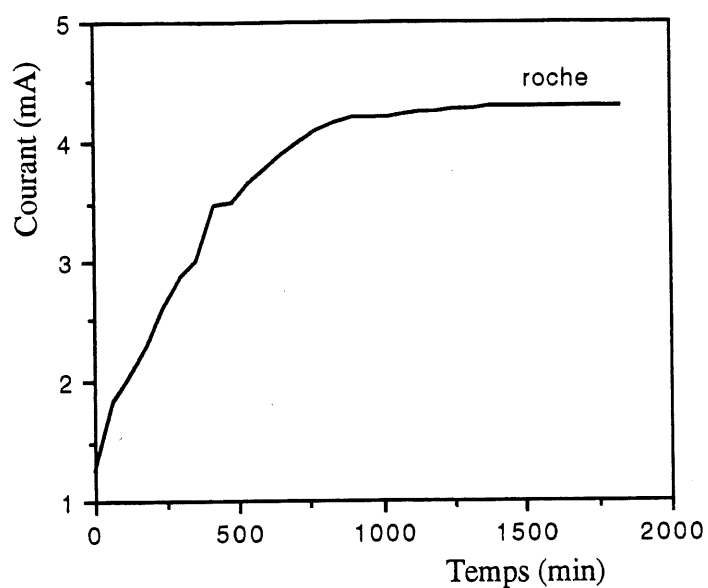


Figure 6.7 - Courant électrique circulant dans la roche en fonction du temps

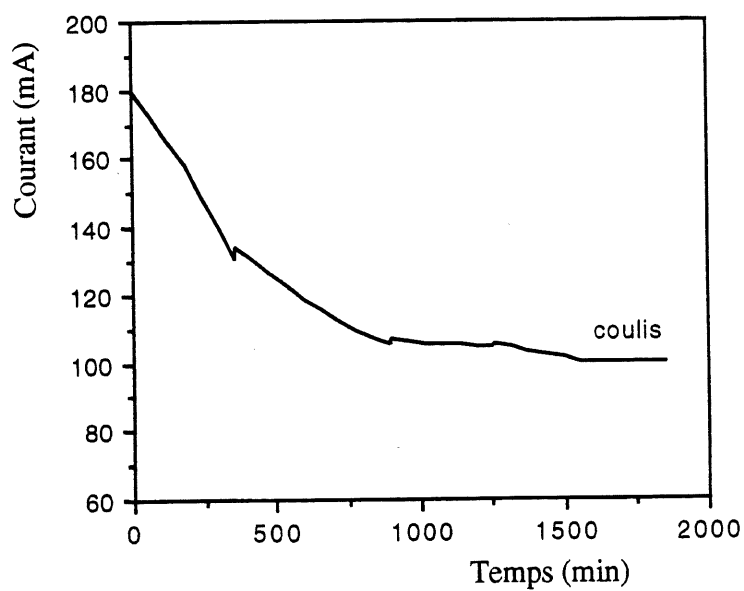


Figure 6.8 - Courant électrique circulant dans le coulis de ciment durci en fonction du temps

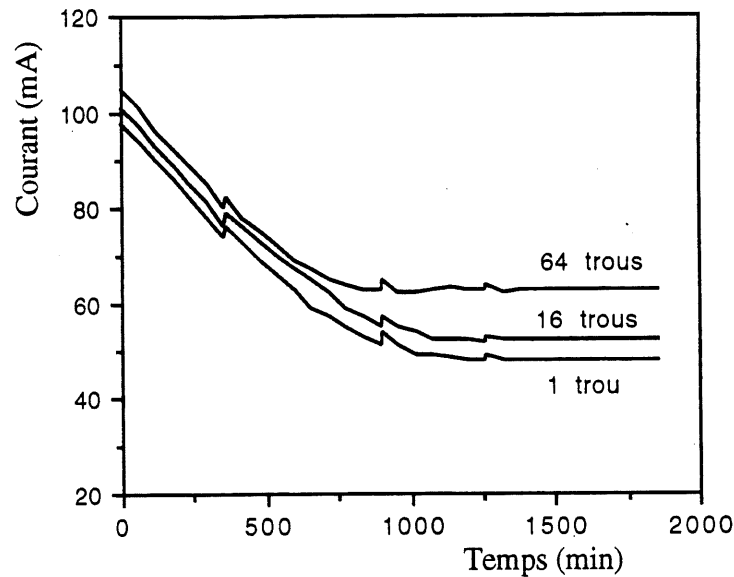


Figure 6.9 - Courant électrique circulant dans les roches injectées en fonction du temps

Pour ce qui est du courant électrique circulant à travers les éprouvettes, on constate que l'éprouvette de roche laisse passer peu de courant alors que, pour les éprouvettes injectées de coulis de ciment, on constate que, plus le contact roche-coulis est étendu, plus le courant électrique est élevé.

Afin de quantifier l'importance de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment durci, on a tracé un graphique représentant la densité de courant (I) en fonction du rapport (A_i/A_t) exprimé en pourcentage. Étant donné le faible courant circulant à l'intérieur de la roche, sa valeur est négligée dans les calculs. Selon la figure 6.10, on constate qu'il y a une bonne linéarité entre les points, sauf pour l'éprouvette ayant un trou de 50 mm. À partir de l'équation obtenue de cette droite :

$$I = 0,237 \frac{A_i}{A_t} + 1,76 \quad (6-2)$$

en posant A_i/A_t égal à 100%, on obtient une densité de courant de 25,46 mA/cm², ce qui correspond à une valeur d'environ 15 fois supérieure à celle du coulis de ciment durci pour la zone de transition.

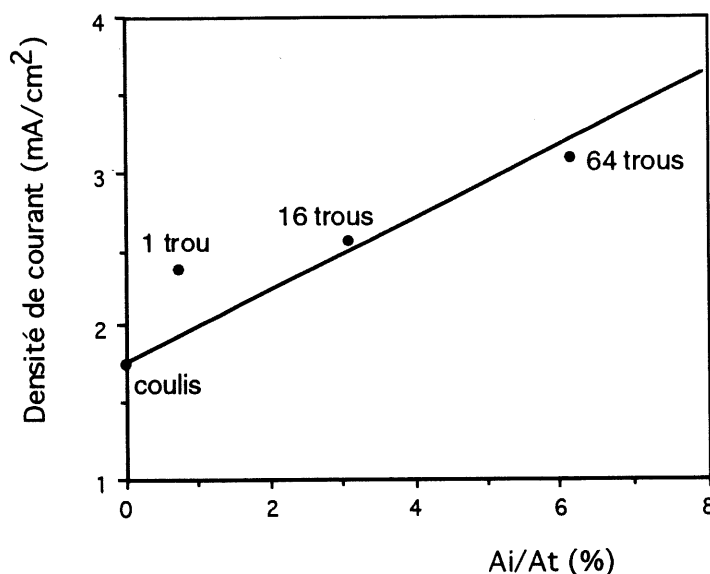


Figure 6.10 - Densité de courant en fonction de (A_i/A_t)

6.4 Discussion des résultats

L'utilisation de la migration des ions, soit par diffusion ou par champ électrique, présente des résultats intéressants. Les deux techniques d'analyse utilisées montrent sensiblement les mêmes résultats. On constate que le coefficient de diffusion apparente (D) et la densité de courant (I) sont plus élevés pour le coulis de ciment durci que pour la roche et qu'ils augmentent dans les éprouvettes composites roche-coulis de ciment avec l'étendue de la zone de transition.

Après estimation de l'épaisseur de la zone de transition ayant une plus forte porosité à 100 μm , lorsque l'on trace D ou I en fonction du rapport aire de l'interface (A_i) sur aire totale (A_t), exprimé en pourcentage, on obtient une bonne linéarité entre les points. Seuls les points représentant les éprouvettes ayant un trou d'environ 50 mm sont nettement supérieurs aux droites tracées sur les graphiques. Ce comportement peut provenir du retrait thermique du coulis de ciment dont les effets seraient plus prononcés pour la dimension de ce trou par rapport aux autres. Il est possible que ce retrait ait produit une décohésion entre le coulis de ciment durci et la roche, sur une très faible épaisseur, ce qui favoriserait une migration plus facile des ions le long de ce contact.

Puisque pour les autres éprouvettes ayant des trous de dimensions inférieures on retrouve une bonne linéarité, on peut prétendre que seule la zone de transition provoque une hausse de diffusivité. À partir des équations de ces droites, en posant que A_i égale A_t , les résultats indiquent que la zone de transition aurait une diffusivité d'environ 12 à 15 fois supérieure à celle du coulis de

ciment durci. Cependant, dans le cas où l'épaisseur de la partie poreuse de la zone de transition serait de 10 μm plutôt que de 100 μm , on aurait une diffusivité d'environ 120 à 150 fois supérieure à celle du coulis de ciment durci, ce qui ne serait pas négligeable.

Dans un milieu poreux à température constante, le coefficient de diffusion apparente du Cl^- est fonction de l'interaction de ces ions avec le milieu et de la nature des pores. Même s'il n'existe pas de relation bien établie entre la perméabilité et la diffusivité, il n'en demeure pas moins que, pour un même matériau, plus la diffusivité est élevée, plus la perméabilité le sera également étant donné que seule la nature des pores en est responsable. Cela indique que la zone de transition pour un coulis de ciment de type 10 (rapport E/C = 0,50) serait un chemin préférentiel à l'écoulement et à la migration des ions et qu'elle pourrait devenir un lieu favorable à la détérioration de la fissure injectée.

6.5. Conclusion

Les techniques d'analyse utilisant la migration des ions par diffusion ou par champ électrique sur des éprouvettes de roche injectée dont, pour une même section, la quantité de coulis de ciment reste toujours la même et où seuls le nombre et l'étendue des contacts roche-coulis changent permettent de caractériser la diffusivité de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment durci.

Pour un coulis de ciment de type 10 (rapport E/C = 0,50) injecté dans une roche granitique, les résultats obtenus indiquent que la zone de transition, par rapport au reste du coulis de ciment durci, possède une diffusivité plus grande. Dans le cas où celle-ci aurait une épaisseur de 100 μm , la diffusivité de cette zone serait environ 12 à 15 fois supérieure à celle du coulis de ciment durci.

De plus, étant donné que les résultats sont obtenus à partir du même coulis de ciment, la zone de transition posséderait également une plus forte perméabilité que le reste du coulis de ciment durci.

CHAPITRE 7

ÉTUDE DES PARAMÈTRES QUI AFFECTENT LES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DE LA ZONE DE TRANSITION

7.1 Introduction

Les résultats obtenus à partir des essais utilisant la migration des ions, soit par diffusion ionique ou par champ électrique, ont montré que la zone de transition roche/coulis de ciment (type 10, rapport E/C = 0,50) possédait une diffusivité plus élevée que celle de la roche et du coulis de ciment durci.

À la lumière de ces observations, il est fort probable que la zone de transition pour ce type de coulis soit un chemin préférentiel d'écoulement et de migration des contaminants et qu'elle pourrait même devenir à long terme un site potentiel de perte d'étanchéité de la fissure de roche injectée. Pour étudier plus en détail les paramètres physiques et chimiques des constituants du coulis qui affectent les propriétés de transfert de la zone de transition, d'autres essais ont été réalisés sur des échantillons de roche granitique injectés de différents mélanges de coulis de ciment. Étant donné la longue durée des essais par diffusion aux ions chlore (environ 3 à 4 mois), la migration des ions par champ électrique de faible intensité a été préférée à cause de sa rapidité d'analyse pour étudier semi-quantitativement les propriétés de transfert de la zone de transition roche/coulis de ciment.

7.2 Description des coulis de ciment utilisés

Pour étudier les paramètres qui affectent les propriétés de transfert de la zone de transition, différents mélanges de coulis de ciment ont été préparés. Les paramètres étudiés sont :

- le type de ciment;
- le rapport eau/ciment;
- la finesse du ciment;
- l'addition de fumée de silice;
- l'addition de superplastifiant;
- l'addition d'un agent expansif;
- le temps de mûrissement.

Au total, quatre types de ciment Portland ont été utilisés :

- un ciment ordinaire (type 10);
- un ciment résistant aux sulfates (type 50);
- un ciment rebroyé résistant aux sulfates (type 50r);
- un ciment ultrafin (Blue Circle).

Le type de superplastifiant utilisé était à base de sulfonate de naphthalène et l'agent expansif utilisé était de la poudre d'aluminium dosée à 0,007% du poids de ciment.

Après l'injection des disques de roche granitique, ceux-ci ont été mûris en chambre humide (100% h.r.) à des temps prédéterminés jusqu'à leur préparation pour analyse.

7.3 Présentation et analyse des résultats

Les résultats des courants électriques enregistrés aux bornes des électrodes pour chaque type de mélange de coulis de ciment injecté sont présentés en Annexe D et dans le tableau 7.1. Les valeurs inscrites représentent les courants électriques mesurés lorsque ceux-ci sont à l'équilibre. La valeur utilisée pour la roche granitique est celle obtenue antérieurement (chap. 6.3.2), c'est-à-dire 4,30 mA.

7.3.1 Coulis de ciment durci

Selon les résultats, on constate que les courants électriques qui circulent dans les coulis de ciment de type 50 normal (138 mA) et rebroyé (150 mA) sont plus élevés que ceux qui circulent dans les coulis à base de ciment de type 10 (100 mA) et Blue Circle (108 mA). On ne peut attribuer ces différences d'intensité de courant électrique à des variations équivalentes de diffusivité entre les coulis de ciment durci, car il est possible que les compositions minéralogique ou chimique des ciments utilisés pour la fabrication des coulis puissent avoir joué un rôle important sur la conductivité électrique du milieu solide et, ainsi, avoir affecté le courant électrique circulant entre les deux électrodes.

Il semble donc impossible d'utiliser, comme base de comparaison, l'intensité du courant électrique circulant à travers les éprouvettes pour étudier les effets du type de ciment et la finesse du ciment sur les propriétés de transfert des coulis de ciment durci. Cependant, étant donné que les

autres paramètres étudiés utilisent dans leur mélange le même type de ciment de type 10 et que nous considérons que les ajouts minéraux ou organiques utilisés auraient peu d'effet sur la conductivité électrique du milieu solide, nous assumons que les variations du courant électrique enregistrées aux bornes des électrodes, pour ces coulis, seraient attribuables aux variations des propriétés de transfert de leur milieu poreux.

TABLEAU 7.1 - COURANT ÉLECTRIQUE CIRCULANT DANS LES ÉCHANTILLONS
(exprimé en mA)

Type d'échantillon	1 trou	16 trous	64 trous	coulis
10-0,50-7j	48	52	63	100
50-0,50-7j	62	72	78	138
50r-0,50-7j	69	72	68	150
BC-0,50-7j	49,5	53	52,5	108
10-0,35SP-7j	37,5	37	40	70
10-0,50FS-7j	51	54	57	103
10-0,35SPFS-7j	28	26	29,5	49
50r-0,35SPFS-7j	29,5	27,5	30	60,5
10-0,35SPEX-7j	31,5	31	31	74
10-0,35SP-28j	30,5	29	28	56
10-0,50FS-28j	43,5	51	49	86
10-0,35SPFS-28j	21,0	20,5	22,5	42,5
50r-0,35SPFS-45j	9,8	9,8	10,2	18
10-0,35SPFS-56j	12,5	12	11	20
10-0,50FS-40j	20,5	21,5	22,5	40

Légende :

10 :	type de ciment	SP :	superplastifiant
0,50 :	rapport eau/ciment	FS :	fumée de silice
7j :	durée de mûrissement	EX :	agent expansif

Pour étudier les effets du rapport E/C sur les propriétés de transfert du coulis de ciment durci, des coulis de rapport E/C égal à 0,50 et 0,35 ont été comparés. Cependant, étant donné la faible maniabilité du coulis de rapport E/C égal à 0,35, du superplastifiant dosé à 1% en poids d'extraits secs du poids de ciment a été ajouté à ce mélange. Selon les résultats des courants électriques circulant à travers les deux coulis de ciment durci (10-0,50-7j et 10-0,35SP-7j), une diminution de la quantité d'eau gâchage et un ajout de superplastifiant au coulis aurait pour effet de diminuer le courant électrique de 100 mA à 70 mA. Si l'on considère que cette baisse est attribuable à une diminution équivalente de la diffusivité du milieu poreux, cela signifierait que la dif-

fusivité du milieu aurait baissé de 30%. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait qu'un coulis de rapport E/C élevé (0,50) développe plus de pores capillaires ($\varnothing > 0,01 \mu\text{m}$) de dimensions plus élevées par rapport à un coulis de ciment de rapport E/C plus faible [METHA, 1986]. De plus, étant donné que dans le coulis de ciment durci ce sont ces pores qui sont les principaux canaux d'écoulement et de migration des ions, une diminution de la taille de ceux-ci aurait pour effet d'abaisser la diffusivité du milieu poreux ainsi que sa conductivité électrique.

En comparant un coulis de ciment de type 10 sans ajout (rapport E/C = 0,50) (10-0,50-7j) et un coulis auquel on a ajouté 10% de fumée de silice (10-0,50FS-7j), on constate que cet ajout ne modifierait pas les propriétés de transfert du coulis de ciment durci lorsque celui-ci est à jeune âge (7 jours). Cependant, lorsque l'on compare des coulis de faible rapport E/C et avec superplastifiant (10-0,35SP-7j et 10-0,35SPFS-7j), on constate qu'une addition de 10% de fumée de silice diminue le courant électrique d'environ 30%. Ces résultats sont intéressants, car ils montrent que les propriétés de transfert d'un coulis à jeune âge seraient plus contrôlées par la quantité d'eau de gâchage que l'effet filler exercé par les 10% de fumée de silice dans le mélange. Ainsi, la quantité et la dimension des pores capillaires qui se sont développés dans le coulis de ciment durci ayant un rapport E/C de 0,50 seraient les facteurs prédominants qui contrôlèrent les propriétés de transfert du milieu poreux. Toutefois, lorsque les pores capillaires sont moins nombreux ou que leur dimension est plus réduite, ce serait plutôt le compactage des grains entre eux ou les vides intergranulaires qui contrôlerait la diffusivité du milieu. C'est-à-dire que l'effet de remplissage (effet filler) de la fumée de silice entre les grains de ciment aurait pour effet de favoriser une meilleure densification ou diminution des vides intergranulaires qui engendrerait une baisse dans le nombre et la dimension des voies de migration des ions pouvant circuler à travers les coulis de ciment durci.

Selon les résultats des analyses effectuées sur les coulis de ciment durci âgés de plus de 7 jours, on constate que le courant électrique circulant à travers les échantillons diminue avec le temps de mûrissement. Cela indique que les nouveaux produits d'hydratation du ciment, après 7 jours de mûrissement, provoqueraient un remplissage progressif des pores qui aurait pour effet de diminuer le nombre et la dimension des voies de migration des ions et, ainsi, de diminuer la diffusivité du milieu poreux des coulis de ciment durci.

Finalement, selon les résultats des courants électriques circulant à travers les coulis de ciment durci 10-0,35SP-7j et 10-0,35SPEX-7j, une addition d'un agent expansif à base de poudre d'aluminium ne modifierait pas de manière significative les propriétés de transfert du coulis de ciment durci. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'expansion du coulis de ciment, à l'état frais, est causée par des pressions interstitielles produites par la formation de bulles d'hydrogène qui

proviennent des réactions chimiques entre le coulis de ciment et la poudre d'aluminium. Puisque ces bulles de gaz ne sont pas ou très peu interconnectées, celles-ci ne peuvent modifier de façon significative les propriétés de transfert des coulis de ciment durci.

7.3.2 Zone de transition

Les résultats des mesures d'intensité du courant électrique pour les différents échantillons de coulis de ciment durci ont montré que ceux-ci variaient considérablement selon le mélange utilisé et selon le temps de mûrissement. Étant donné que, dans certains cas, le courant électrique circulant à travers les éprouvettes de coulis de ciment (i_c) est faible (ex. : 10-0,35SPFS-7j = 20 mA), pour étudier les paramètres qui affectent les propriétés de transfert de la zone de transition, le courant électrique circulant à travers la section rocheuse des éprouvettes injectées de coulis de ciment doit être considéré dans tous les calculs.

Pour connaître la densité de courant (I_c) circulant à travers le coulis de ciment dans les trous de roche injectée, celle-ci est obtenue en soustrayant le courant électrique total (i_t) du courant traversant l'espace rocheux (i_r) puis en divisant cette soustraction par l'espace occupé par le coulis de ciment dans les trous (A_c) :

$$I_c = (I_t - I_r)A_c \quad (7-1)$$

Comme dans le cas des analyses réalisées au chapitre 6.3.2 pour étudier les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment durci, l'épaisseur de cette zone ayant une plus forte porosité est estimée à 100 μm . Connaissant la surface que représente cette zone (A_t) et la surface totale qu'occupe le coulis de ciment durci (A_c), des graphiques représentant la densité de courant circulant à travers le coulis (I_c) en fonction du rapport (A_t/A_c) ont été tracés (Annexe B).

Généralement, on retrouve une assez bonne linéarité entre les points sur les graphiques. Cependant, certaines éprouvettes présentent peu de linéarité. Il est possible que des phénomènes de retrait thermique ou endogène aient affecté la stabilité volumétrique des coulis dans les trous de roche de large dimension. Dans le but d'éliminer ces anomalies, l'étude des paramètres qui affectent les propriétés de transfert de la zone de transition est basée principalement sur les petits trous de roche ($\varnothing = 6,35 \text{ mm}$) injectés de coulis de ciment puisque ceux-ci sont moins affectés par des changements volumétriques.

La relation mathématique qui lie le rapport (A_t/A_c) et la densité de courant traversant le coulis de ciment durci peut être exprimé par :

$$I_c = a \frac{A_t}{A_c} + b \quad (7-2)$$

où a : pente de la droite
 b : densité de courant circulant à travers l'éprouvette de coulis de ciment durci

À partir de cette équation, pour définir la densité de courant circulant à travers la zone de transition (I_t), nous posons que le rapport (A_t/A_c) est égal à 100%. Par la suite, pour connaître la contribution de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment, on utilise un facteur de multiplication (X_m) :

$$X_m = \frac{I_t}{I_c} \quad (7-3)$$

où I_t : densité de courant circulant dans la zone de transition (mA/cm²)
 I_c : densité de courant circulant dans le coulis de ciment durci (mA/cm²)

C'est à partir de ce facteur de multiplication (X_m) que toute l'étude des paramètres qui affectent la zone de transition est réalisée.

Le tableau 7.2 présente les densités de courant (I_c) circulant à travers toutes les éprouvettes contenant du coulis de ciment et les facteurs de multiplication (X_m) calculés pour toutes les éprouvettes de roche injectée de coulis de ciment.

Selon les résultats, on constate que les propriétés de transfert de la zone de transition seraient plus élevées que celles du reste du coulis de ciment durci pour tous les mélanges. Cependant, selon l'analyse des facteurs de multiplication (X_m), la plus forte diffusivité de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment durci diminuerait avec le temps de mûrissement des éprouvettes. Cette observation est intéressante, car elle montre que la zone de transition subirait probablement un remplissage progressif de minéraux néoformés hydratés du ciment qui, avec le temps, réduirait les voies d'écoulement et de migration des ions.

TABLEAU 7.2 - DENSITÉ DE COURANT (mA/cm²) ET FACTEURS DE MULTIPLICATION DES ÉCHANTILLONS DE ROCHE INJECTÉE

Type d'échantillon	Densité de courant (I_c) (mA/cm ²)				Facteur de multiplication X_m		
	1 trou	16 trous	64 trous	coulis	1 trou	16 trous	64 trous
10-0,50-7j	2,23	2,42	2,97	1,76	37,23	13,35	12,17
50-0,50-7j	2,92	3,41	3,71	2,43	28,39	14,17	9,56
50r-0,50-7j	3,26	3,41	3,22	2,64	33,13	10,54	4,55
BC-0,50-7j	2,30	2,47	2,45	1,90	29,86	10,88	5,73
10-0,35SP-7j	1,71	1,69	1,84	1,23	54,16	13,12	9,04
10-0,50FS-7j	2,37	2,52	2,67	1,82	42,57	13,62	8,63
10-0,35SPFS-7j	1,25	1,15	1,32	0,86	61,52	11,81	9,67
50r-0,35SPFS-7j	1,32	1,22	1,34	1,06	34,04	5,92	5,35
10-0,35SPEX-7j	1,42	1,39	1,39	1,30	13,25	3,32	2,16
10-0,35SP-28j	1,37	1,29	1,25	0,99	52,66	10,98	5,18
10-0,50FS-28j	2,00	2,38	2,28	1,52	44,55	19,37	9,13
10-0,35SPFS-28j	0,90	0,88	0,97	0,75	28,00	6,42	5,85
50r-0,35SPFS-45j	0,35	0,35	0,37	0,32	12,53	3,77	3,38
10-0,35SPFS-56j	0,48	0,46	0,41	0,35	51,39	10,82	3,62
10-0,50FS-40j	0,88	0,92	0,97	0,70	34,82	11,41	7,35

Légende :

10 :	type de ciment	SP :	superplastifiant
0,50 :	rapport eau/ciment	FS :	fumée de silice
7j :	durée de mûrissement	EX :	agent expansif

En comparant les facteurs de multiplication (X_m) calculés pour les différents coulis de ciment, les résultats montrent que les propriétés de transfert de la zone de transition ne seraient pas ou très peu affectées par la composition chimique des ciments, mais qu'elles seraient très affectées par la finesse du ciment. En fait, en comparant les coulis à base de ciment de type 10 (10-0,50-7j) et de type 50 (50-0,50-7j), lesquels présentent une finesse Blaine qui est sensiblement la même, on trouve que le facteur de multiplication (X_m) pour le coulis de ciment de type 50 serait d'environ

21% inférieur à celui du coulis de ciment de type 10. Dans le cas où l'on compare le facteur de multiplication (X_m) de coulis de ciment de type 10 à ceux des coulis de ciment de type 50 rebroyé (50r-0,50-7j) et Blue Circle (BC-0,50-7j), on obtient des baisses du facteur de multiplication (X_m) d'environ 62% et 53% respectivement. La raison qui pourrait expliquer ce comportement est que l'augmentation de la finesse du ciment favoriserait un meilleur compactage des grains de ciment au contact de la roche. En d'autres mots, l'espace entre les grains de ciment et la paroi de la roche diminuerait avec la finesse du ciment, de même que les voies d'écoulement ou de migration des ions.

La quantité d'eau de gâchage dans le coulis de ciment ne modifierait pas d'une manière significative les propriétés de transfert de la zone de transition lorsque les coulis de ciment sont jeunes (7 jours). En fait, en comparant les coulis à base de ciment de type 10 (10-0,5-7j et 10-0,35SP-7j), ayant un rapport E/C de 0,50 et 0,35 avec 1% de superplastifiant, on note que la diminution de la quantité d'eau de gâchage dans le coulis abaisse le facteur de multiplication (X_m) d'environ 26%, ce qui représente une valeur sensiblement équivalente à celle calculée pour l'effet de la composition chimique des ciments sur les propriétés de transfert de la zone de transition.

L'addition de 10% de fumée de silice au coulis de ciment âgé de 7 jours n'affecterait pas d'une manière significative les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment durci. Si l'on compare les facteurs de multiplication (X_m) des coulis de ciment 10-0,50-7j, 10-0,50FS-7j, 10-0,35SP-7j et 10-0,35SPFS-7j, on constate que ceux-ci sont de 12,17; 8,63; 9,04 et 9,67 respectivement. Même si l'on mesure une baisse d'environ 29% à la suite de l'addition de 10% de fumée de silice au coulis de rapport E/C = 0,50, on retrouve une hausse d'environ 7% à la suite de l'addition de 10% de fumée de silice au coulis de rapport E/C de 0,35. De plus, si l'on compare les résultats pour les coulis de ciment âgés de 28 jours, de rapport E/C de 0,35 et avec 1% de superplastifiant (10-0,35SP-28j et 10-0,35SPFS-28j), on observe que les facteurs de multiplication (X_m) sont de 5,18 et 5,85. Cela signifierait que l'addition de 10% de fumée de silice au coulis de ciment produirait une hausse des propriétés de transfert de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment d'environ 13%. À notre avis, ces variations sont peu significatives et elles indiqueraient que l'addition de 10% de fumée de silice aurait peu d'effet sur l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis de ciment durci. Il est possible que la quantité de 10% de fumée de silice ajoutée au mélange ait été insuffisante pour favoriser un meilleur compactage au contact de la roche.

L'addition d'un agent expansif au coulis de ciment jouerait un rôle très significatif sur les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment durci. La

comparaison entre les coulis à base de ciment de type 10 (10-0,35SP-7j et 10-0,35SPEX-7j) montre que l'addition d'un agent expansif produirait une baisse des propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment d'environ 78%. L'explication de cette meilleure homogénéité entre la zone de transition et le coulis de ciment pourrait s'expliquer par le fait que l'expansion empêchée du coulis de ciment à cause de la présence de la roche aux contours des trous pourrait avoir produit un écrasement des grains de ciment contre les parois de la roche. Cela aurait pour effet de diminuer les vides dans la zone de transition et, par conséquent, les voies d'écoulement et de migration des ions.

Finalement, comme mentionné précédemment, le temps de mûrissement des échantillons aurait pour effet de diminuer l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis de ciment durci. Cependant, les résultats montrent que cet écart diminuerait plus rapidement pour les coulis ayant un rapport E/C faible ($\approx 0,35$) que pour un coulis à rapport E/C élevé ($\approx 0,50$). En fait, si l'on compare les résultats entre les coulis à base de ciment de type 10 avec 10% de fumée de silice et ayant des rapports E/C de 0,50 et 0,35 (10-0,50FS-7j et 10-0,35SPFS-7j), on constate que, après 28 jours de mûrissement, le facteur de multiplication (X_m) a augmenté de 6% pour le coulis de rapport E/C de 0,50 et qu'il a diminué de 39% pour le coulis de ciment de rapport E/C de 0,35. De plus, si l'on observe les résultats obtenus à des temps de mûrissement plus élevés, on observe que le facteur de multiplication (X_m) a diminué de 15% pour le coulis de rapport E/C de 0,50 entre 7 et 40 jours de mûrissement et de 56% pour le coulis de rapport E/C de 0,35 entre 7 et 56 jours de mûrissement. Il est très difficile de pouvoir interpréter ces résultats, car ceux-ci indiqueraient que les propriétés de transfert de la zone de transition pourraient devenir à long terme équivalentes à celles du coulis de ciment durci, mais seulement si le rapport E/C du coulis de ciment est faible. Étant donné la complexité de ce phénomène, il sera discuté plus en détail au chapitre 8 dans lequel on traite de la corrélation entre la minéralogie et la microstructure de la zone de transition avec ses propriétés de transfert.

7.4 Conclusion

Selon les résultats obtenus par l'utilisation de la migration des ions par champ électrique de faible intensité sur des éprouvettes de roche injectée de différents mélanges de coulis de ciment, la zone de transition posséderait, pour tous les mélanges étudiés, des propriétés de transfert plus élevées que celles du coulis de ciment durci. Cependant, cette étude a montré que certains paramètres peuvent diminuer cette hétérogénéité microstructurale.

À jeune âge, l'écart entre la diffusivité de la zone de transition par rapport au coulis de ciment durci serait principalement contrôlé par la finesse du ciment. Cependant, à mesure que le coulis de ciment vieillit, le rapport E/C du coulis de ciment jouerait un rôle très important sur la diminution de cet écart.

De plus, les résultats ont montré que la composition chimique du ciment et l'addition de 10% de fumée de silice avaient peu d'effet sur l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment. Dans le cas de l'utilisation du superplastifiant, étant donné qu'il a été utilisé en combinaison avec un coulis de faible rapport E/C, on ne peut présentement évaluer les effets réels sur les propriétés de transfert de la zone de transition.

Finalement, un agent expansif à base de poudre d'aluminium dans un coulis de ciment réduit fortement l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition et celles du coulis de ciment.

CHAPITRE 8

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS

8.1 Introduction

Selon les résultats des analyses qui ont été effectuées, la zone de transition est une zone dont la minéralogie et la microstructure diffèrent de celles du coulis de ciment durci. Ces différences auraient pour effet de créer un milieu dont les propriétés de transfert favoriseraient un chemin préférentiel d'écoulement et de migration des contaminants. Cependant, selon les essais par champ électrique de faible intensité, certains paramètres physiques et chimiques du coulis de ciment peuvent modifier les propriétés de transfert de la zone de transition et réduire ou peut-être même annihiler à long terme les effets négatifs que pourrait apporter cette zone sur l'étanchéité et la durabilité des fissures de roche injectées avec du coulis de ciment.

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui causent cette meilleure homogénéité entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment durci, une corrélation entre la minéralogie et la microstructure de la zone de transition et ses propriétés de transfert est nécessaire. Cependant, pour être capable de faire cette corrélation, le mécanisme général de formation de la zone de transition doit être vérifié ou complété.

8.2 Mécanisme général de formation de la zone de transition

La formation de la zone de transition serait reliée à un différentiel de migration ionique causé par un différentiel de porosité et de concentration entre la zone de transition et le reste du coulis de ciment [MASO, 1980]. Cependant, comme il a été mentionné dans la revue de la documentation (chapitre 2), à notre connaissance, il existe peu de preuves quantitatives qui prouvent, hors de tout doute, que ce différentiel de migration ionique existe. De plus, le mécanisme qui occasionnerait cette plus forte porosité au contact de la roche, en début d'hydratation du coulis de ciment, ne ferait pas l'unanimité des chercheurs qui ont travaillé sur ce sujet.

Selon les études que nous avons réalisées jusqu'à maintenant, les résultats obtenus par DRX et par ATG sur des poudres obtenues par des abrasions successives du coulis de ciment durci en contact avec la roche ont montré que la zone de transition d'un coulis de ciment de type 10, ayant

un rapport E/C de 0,50, était composée de deux parties distinctes (Fig. 4.12). Dans les 15 à 20 premiers μm au contact de la roche, on retrouve une zone riche en CH et en AFt, puis sur une épaisseur d'environ 130 μm , on retrouve une zone plus pauvre en CH et en AFt par rapport au reste du coulis de ciment durci. De plus, les analyses ont montré que la zone de plus faible concentration en CH et en AFt serait une zone où le C-S-H se retrouverait en plus forte concentration que partout ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci. À notre avis, ces résultats confirmeraient l'hypothèse de Maso [1980], c'est-à-dire que le contenu minéral de la zone de transition serait basé sur un processus de migration différentielle des ions les plus mobiles vers la zone de contact roche/coulis.

Pour vérifier la possibilité que ce mécanisme de migration différentielle existe, de même que pour faire la lumière sur le processus responsable de la plus forte porosité de la zone de transition, deux essais utilisant du coulis à base de ciment de type 10 (rapport E/C = 0,50) ont été réalisés.

Dans un premier temps, pour vérifier le mécanisme de migration différentielle, 3% d'alcalis (1,5% NaOH et 1,5% KOH du poids du ciment) ont été ajoutés comme traceur au coulis de ciment de type 10. Le but de cette expérience était de voir si les alcalis, lesquels ne forment pas de minéraux spécifiques dans le coulis de ciment durci, vont migrer par diffusion et se concentrer dans la zone de transition.

Dans un deuxième temps, pour faire la lumière sur le mécanisme responsable de la plus forte porosité de la zone de transition, une étude au microscope électronique à balayage par l'imagerie aux électrons rétrodiffusés a été réalisée sur un coulis âgé de 24 heures. Le but de cette expérience était de voir quel serait l'arrangement des grains anhydres du ciment au contact de la roche.

8.2.1 Vérification du processus de migration différentielle par l'utilisation de traceurs K^+ et Na^+

Selon les résultats présentés aux figures 8.1 et 8.2, le potassium et le sodium ont migré en forte concentration vers la zone de contact roche/coulis. De plus, il apparaît qu'ils auraient tendance à se concentrer dans la région riche en C-S-H, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que les C-S-H sont des gels vitrifiés qui tendent à capter les alcalis par sorption.

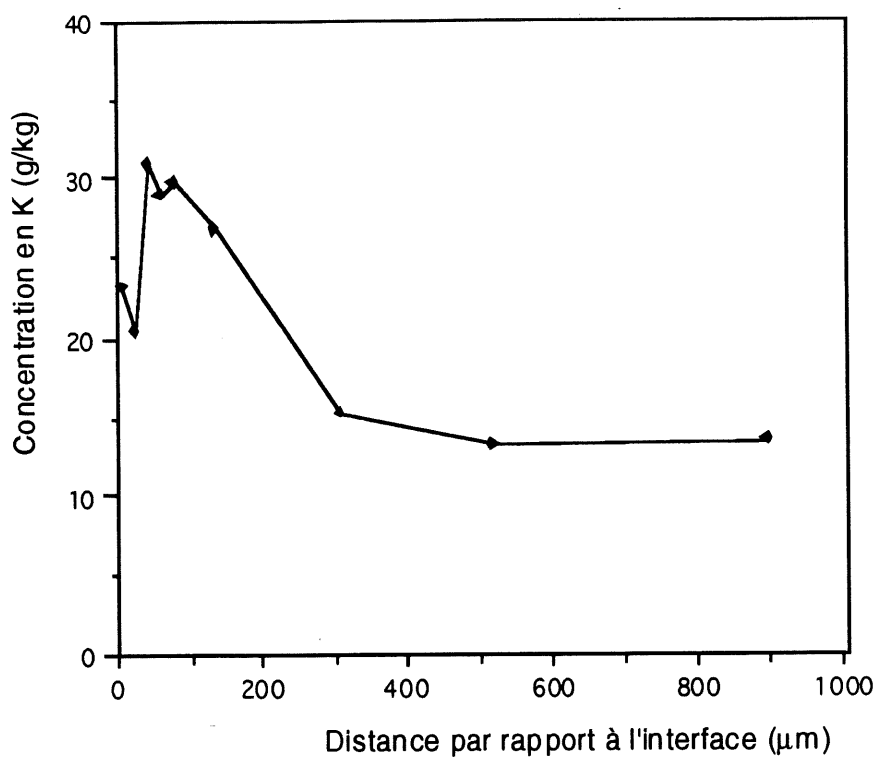


Figure 8.1 - Concentration du potassium par rapport à la distance à l'interface

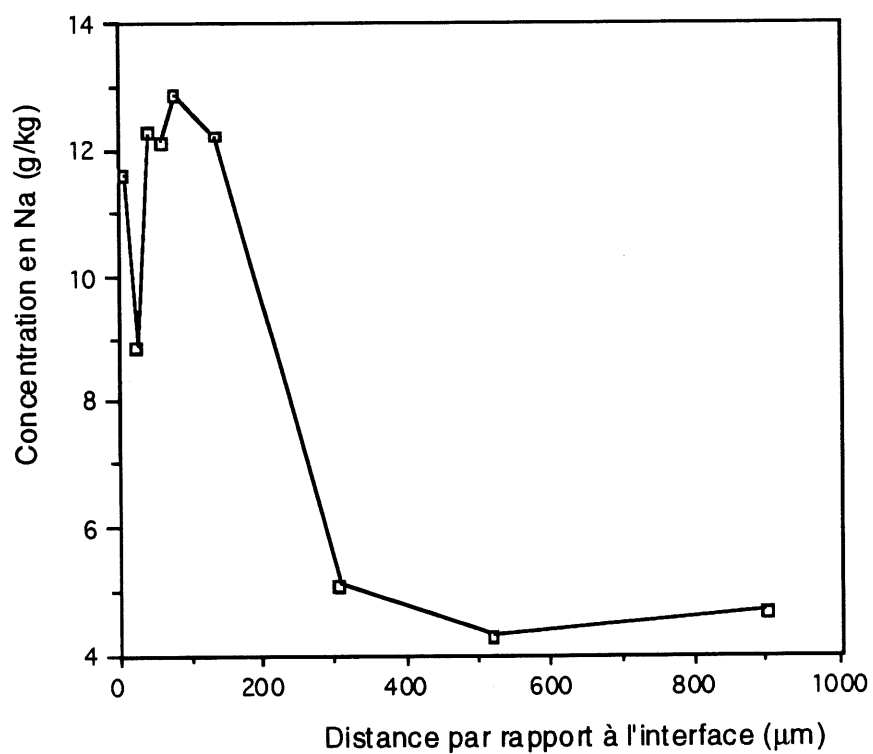


Figure 8.2 - Concentration du sodium par rapport à la distance à l'interface

Ces résultats confirment qu'il existe, bel et bien, un processus de migration des ions solubles en solution vers le contact roche/coulis de ciment durci. Ce serait à partir de ce mécanisme que les ions Ca^{2+} , Al^{3+} et SO_4^{2-} , provenant principalement de la dissolution du gypse et des réactions rapides de l'hydratation du C_3A et du C_3S , que ce formeraient le CH et l'AFt près du contact de la roche. Étant donné que les ions $\text{SiO}(\text{OH})_{(x)}$ sont peu mobiles, puisqu'ils préfèrent former du C-S-H près du C_3S et du C_2S [SKALNY et YOUNG, 1980], on les retrouve en plus forte concentration derrière cette zone.

8.2.2 Étude de l'arrangement des grains de ciment anhydres par l'imagerie aux électrons rétrodiffusés

Selon les résultats des analyses (Fig. 8.3), la forte porosité de la zone de transition occasionnée par la présence d'un film d'eau d'environ $20\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur [ZIMBELMAN, 1985], qui empêcherait les grains de ciment de venir en contact avec la roche, est inexacte. Le fait que l'on retrouve des grains de ciment anhydres parfaitement accolés contre la roche signifie qu'un autre mécanisme serait responsable de cette anomalie de la microstructure.

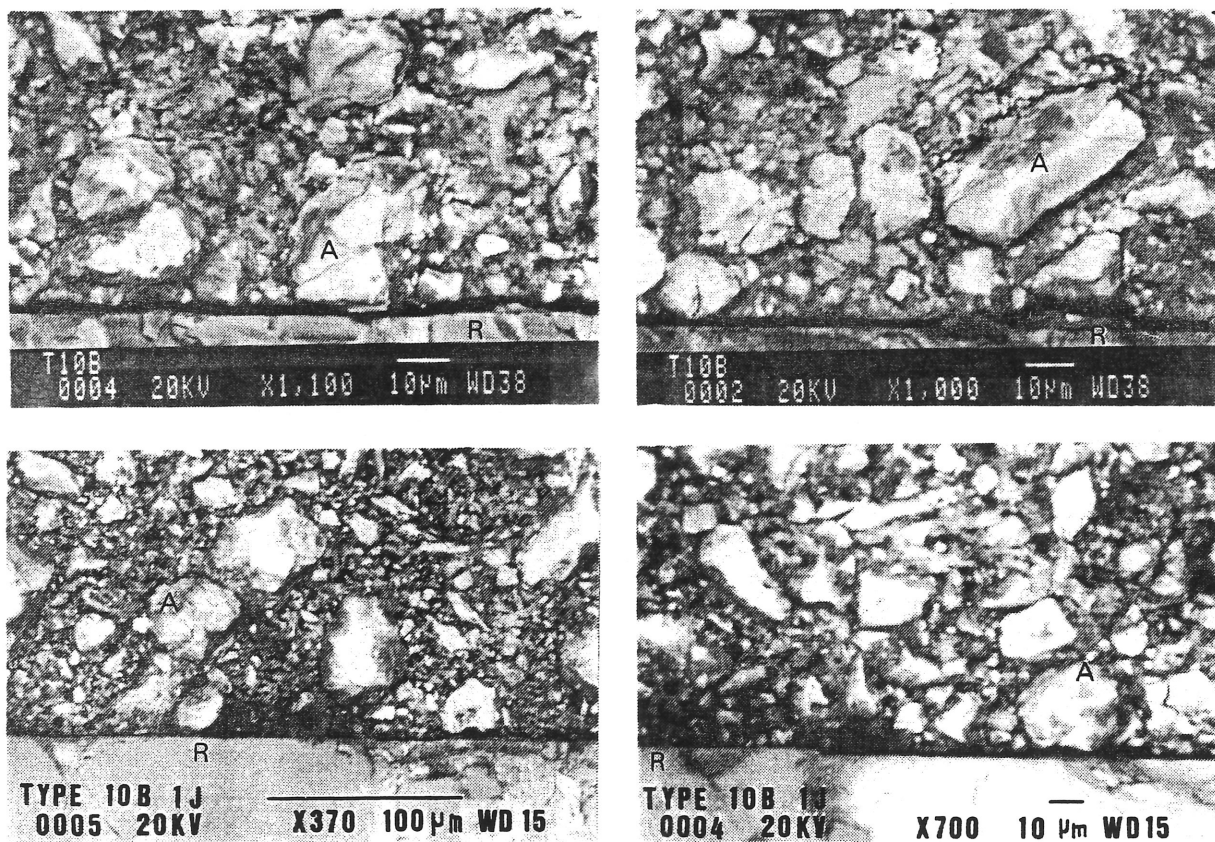


Figure 8.3 - Images en électrons rétrodiffusés du contact roche/coulis de ciment (ciment de type 10, après 24 heures d'hydratation)

Lorsque l'on examine attentivement les photos prises au microscope électronique à balayage, on observe que les grains de ciment forment des microstructures en arche au contact de la roche. De plus, sous celles-ci, on retrouve, à quelques endroits, des régions qui montrent une plus grande porosité que celle observée ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci.

Il est donc évident que, en début d'hydratation du coulis de ciment, le film d'eau n'est pas responsable de la plus forte porosité de la zone de transition. Selon l'analyse des résultats, ce serait l'arrangement lâche des grains de ciment anhydres au contact de la roche qui serait responsable de cette anomalie de la microstructure. Les deux raisons qui ont été évoquées dans la documentation pour expliquer ce phénomène sont la floculation des grains de ciment et l'effet de paroi. Le fait que les analyses par ATG ont montré que les limites des variations de concentration du CH et des pourcentages de perte de masse (1000°C) par rapport à l'interface n'étaient pas modifiées de façon significative à la suite de l'ajout de superplastifiant, mais qu'elles étaient modifiées de façon distincte par la finesse du ciment nous amène à conclure que l'effet de paroi serait la cause de la plus forte porosité au contact de la roche.

8.2.3 Modèle révisé du mécanisme général de formation de la zone de transition

Basé sur les différentes analyses de la minéralogie et de la microstructure de la zone de transition des divers coulis de ciment étudiés, le mécanisme responsable de la formation de la zone de transition serait relié à un phénomène de migration par diffusion des ions, provenant des produits de l'hydratation du ciment, vers la zone de contact roche/coulis de ciment. De plus, selon nos résultats, le mécanisme qui provoquerait cette plus forte porosité de la zone de transition, en début d'hydratation du ciment, serait relié à l'arrangement lâche des grains de ciment qui serait causé par l'effet de paroi de la roche.

Ainsi, la zone de transition pourrait se définir comme étant une zone plus poreuse que le reste du coulis de ciment durci et dont le contenu minéral et la microstructure seraient toujours différents par rapport à ceux observés dans le reste du coulis de ciment durci. L'effet de paroi de la roche sur l'arrangement des matériaux solides du coulis ferait en sorte que la zone de transition serait toujours présente, quel que soit le type de coulis utilisé, et qu'il serait impossible de l'annihiler complètement.

Cependant, quelques points du modèle révisé ne peuvent être expliqués avec précision :

- 1) À jeune âge (≈ 7 jours), selon les limites des variations de concentration du CH et du pourcentage de perte de masse (1000°C), l'épaisseur de la zone de transition serait d'environ $150 \mu\text{m}$. Comment peut-on expliquer que l'arrangement lâche des grains de ciment au contact de la roche produise une zone de plus forte porosité qui correspondrait à une hauteur équivalente à 7 à 8 grains de ciment ($\varnothing \approx 20 \mu\text{m}$) empilés les uns par dessus les autres ?
- 2) Si l'épaisseur de la zone de transition n'est pas affectée par le rapport E/C, pourquoi la minéralogie est-elle différente ?
- 3) L'utilisation d'une forte quantité de fumée de silice dans le coulis a pour effet de diminuer la limite des variations du pourcentage de perte de masse, mais pourquoi la limite des variations de concentration du CH augmente-t-elle ?
- 4) Pourquoi avec le temps de mûrissement du coulis, l'épaisseur de la zone de transition augmente-t-elle ?

Jusqu'à maintenant il est impossible, de répondre avec certitude à ces questions. Cependant, il est possible que la zone de transition ne soit pas dans l'ensemble plus poreuse que le reste du coulis de ciment, mais qu'une partie de cette zone soit, en fait, une région représentant la zone affectée par la mobilisation ionique (Fig. 8.4).

Si l'on suppose que, pour un coulis de ciment de type 10, l'épaisseur de la zone de transition ayant une plus forte porosité est d'environ 20 à $40 \mu\text{m}$ (1 à 2 grains de ciment), comme mentionné dans le modèle, la plus forte quantité d'eau dans cette zone va produire la mobilisation des ions en solution vers cette zone. Le Ca^{2+} , Al^{3+} et le SO_4^{2-} , étant les ions les plus mobiles, vont migrer dans cette zone et former du CH et de l'Aft. Cette migration aurait alors pour effet de diminuer la concentration de ces éléments juste derrière cette zone, mais aussi d'augmenter celle du $\text{SiO}(\text{OH})_{(x)}$, ce qui favoriserait la croissance des C-S-H. Ainsi, on obtiendrait une image de la zone de transition qui correspondrait à celle obtenue par les analyses de DRX et d'ATG (Fig. 4.12).

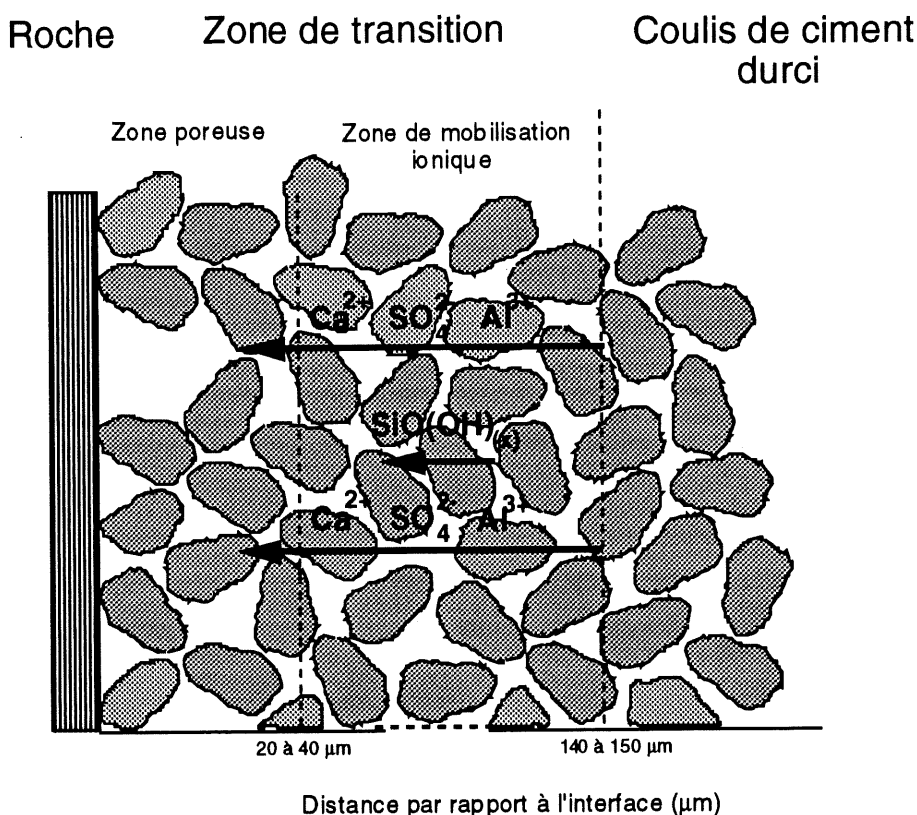


Figure 8.4 - Représentation schématique de la zone de mobilisation ionique

Cependant, ce qui est encore difficile à expliquer avec ce modèle révisé c'est que les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C), pouvant représenter les variations du contenu en minéraux hydratés du ciment, se stabilisent également aux environs de 150 μm de l'interface roche/coulis. En principe, si l'on suppose que la zone de transition est divisée en deux parties, les variations du pourcentage de perte de masse (1000°C) devraient se limiter à la partie poreuse et non à la zone de mobilisation ionique. À notre avis, la seule raison qui pourrait expliquer ce phénomène serait que le surplus d'eau à l'interface assure jusqu'à la limite de mobilisation ionique une humidité favorisant une plus grande hydratation du ciment pour cette zone. En fait, la partie poreuse de la zone de transition pourrait être un réservoir d'eau qui maintiendrait à une certaine région, durant une certaine période de temps, une plus grande humidité par rapport à celle trouvée dans le reste du coulis de ciment durci (Fig. 8.5).

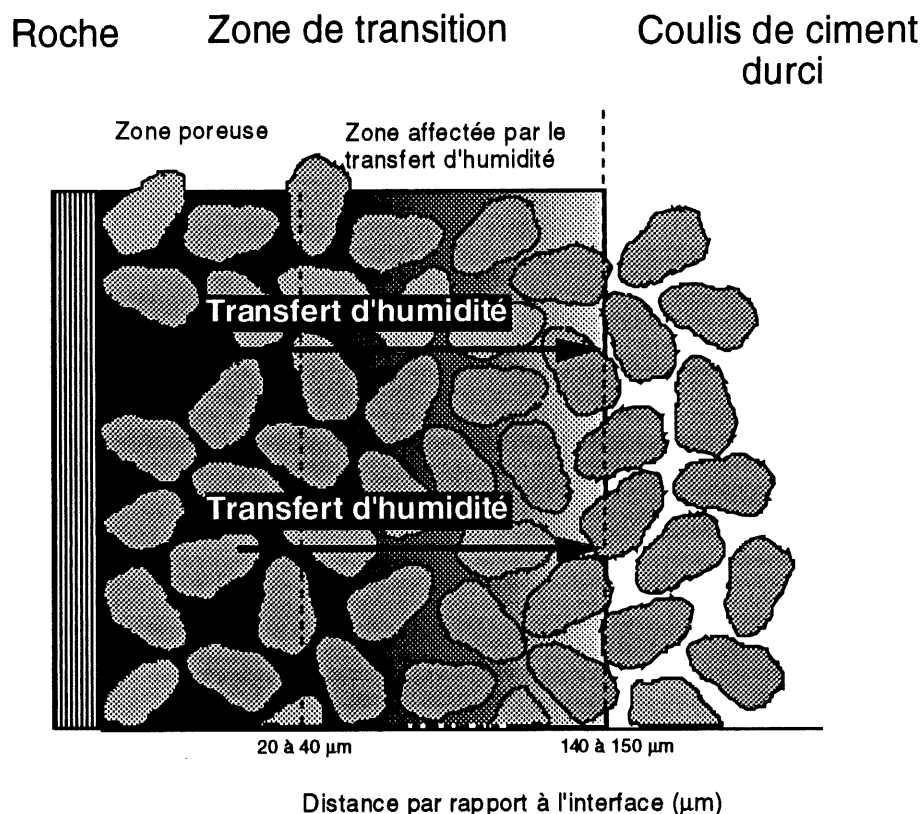


Figure 8.5 - Représentation schématique de la zone affectée par le transfert d'humidité

En se basant sur l'hypothèse que la zone de transition est constituée de deux parties, dont l'une représente une région poreuse et l'autre une région affectée par la mobilisation ionique et par le transfert d'humidité, si le rapport E/C modifie la minéralogie et non l'épaisseur de la zone de transition c'est que, probablement, l'épaisseur et l'indice des vides de la partie poreuse seraient les mêmes, mais que les ions qui y migrent seraient contrôlés par la porosité de la partie affectée par la mobilisation ionique. Dans le cas d'un coulis de faible rapport E/C ($\approx 0,30$), la faible porosité de la zone de mobilisation ionique permettrait aux ions SO_4^{2-} , Ca^{2+} et Al^{3+} de se concentrer en solution et de pouvoir migrer en forte quantité vers la partie poreuse de la zone de transition. Comme expliqué par Ollivier [1981], les ions sulfates seront alors en quantité suffisante pour pouvoir bien contrôler les réactions d'hydratation des C_3A de cette zone et pour favoriser la croissance de l'ettringite. De plus, étant donné les fortes concentrations des ions SO_4^{2-} , Ca^{2+} et Al^{3+} dans la solution interstitielle de la partie poreuse, la formation de l'ettringite sera favorisée par les processus de dissolution-germination-croissance. Au moment où les ions SO_4^{2-} et Al^{3+} seront suffisamment épuisés en solution ou que les réactions d'hydratation du C_3S seront suffisamment avancées, les cristaux de portlandite vont se développer dans la partie poreuse de la zone de transition principalement par des processus de dissolution-germination-croissance.

Dans le cas d'un coulis de rapport E/C élevé ($\approx 0,50$), la plus forte porosité de la partie affectée par la mobilisation ionique ne permettrait pas aux sulfates de se concentrer en solution et de pouvoir migrer en quantité suffisante pour bloquer l'hydratation des C_3A , ce qui, alors, favoriserait la formation d'aluminates hydratés dans la partie poreuse de la zone de transition. Cependant, les ions Ca^{2+} , étant les ions les plus disponibles à se concentrer dans la solution interstitielle de la partie affectée par la mobilisation ionique, vont migrer en quantité suffisante vers la partie poreuse de la zone de transition et participer avec les ions provenant de l'hydratation des C_3S de cette région à une forte croissance des cristaux de CH.

L'explication que l'on pourrait donner au fait que l'ajout de fortes concentrations de fumée de silice ($> 10\%$) au coulis à base de ciment modifié, dans des sens opposés, les limites des variations de concentration du CH et du pourcentage de perte de masse ($1000^\circ C$) est que la fumée de silice jouerait deux rôles dans le développement de la zone de transition. Premièrement, étant donné que la fumée de silice est un matériau très fin ($\varnothing \approx 0,25 \mu m$), son augmentation en concentration dans le coulis aurait pour effet de remplir les espaces poreux de la zone de transition (effet filler). Cette réduction de l'indice des vides de la partie poreuse diminuerait ainsi les quantités d'eau présentes au contact de la roche et amincierait aussi la zone affectée par le transfert d'humidité (Fig. 8.6), ce qui entraînerait la diminution de la limite des variations du pourcentage de perte de masse ($1000^\circ C$).

Deuxièmement, la fumée de silice est un matériau pouzzolanique qui réagit avec le CH pour former du C-S-H. Si l'on considère que, avant cette réaction, les variations de concentration du CH par rapport à l'interface sont habituelles et que la concentration de fumée de silice est presque constante partout (Fig. 8.7a), durant la réaction pouzzolanique, il y aurait une consommation plus élevée dans les régions riches en CH que dans les régions pauvres en CH. De plus, étant donné que dans les régions pauvres en CH, les concentrations en ions Ca^{2+} et OH^- présents en solution sont plus faibles que dans les régions riches, durant la réaction pouzzolanique des fumées de silice, il y aurait alors un processus de migration de ces ions par diffusion ionique provenant des régions riches en CH vers les régions pauvres en CH (Fig. 8.7b). Ainsi, la combinaison de ces deux effets, c'est-à-dire la réaction pouzzolanique et la diffusion des ions Ca^{2+} et OH^- vers les zones de faible concentration en CH, aurait pour résultats de produire une plus forte baisse des CH près de la zone de faible concentration en CH, ce qui entraînerait une augmentation de la limite de stabilisation des variations de concentration du CH (Fig. 8.7c).

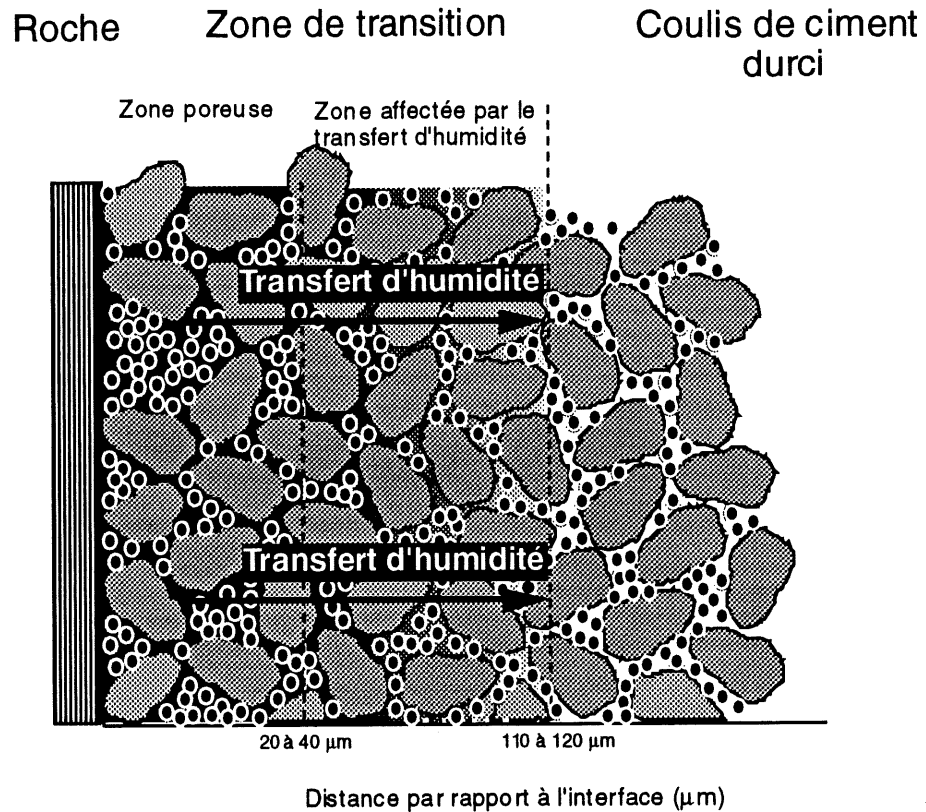


Figure 8.6 - Représentation schématique de l'effet de la fumée de silice sur la zone affectée par le transfert d'humidité

Finalement, si l'on remarque une augmentation de l'épaisseur de la zone de transition avec le temps de mûrissement du coulis, c'est probablement que le processus de migration différentielle des ions vers l'interface de même que le transfert d'humidité vers le coulis de ciment durci seraient toujours présents jusqu'à ce que les équilibres physico-chimiques entre la partie poreuse de la zone de transition et le reste du coulis de ciment durci soient atteints.

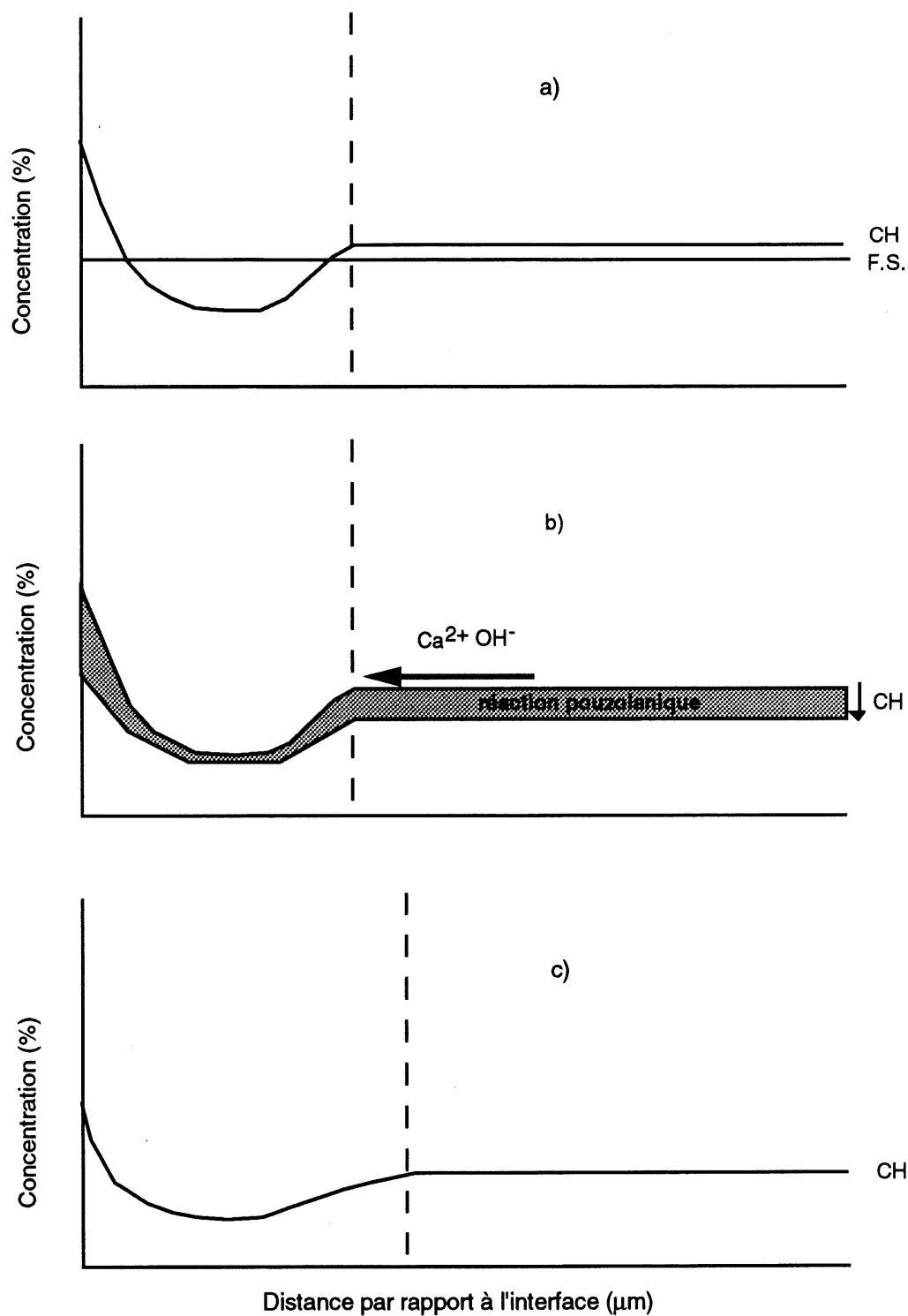


Figure 8.7 - Effet de la fumée de silice sur la consommation du CH dans la zone de transition

En se basant en grande partie sur les hypothèses de MASO [1980], le processus de formation de la zone de transition pourrait se décrire comme suit :

- quand le coulis de ciment est mis en contact avec la roche, les grains de ciment anhydres viennent s'arranger de façon lâche à la surface de la roche, formant des arches qui créent des espaces vides ou partiellement remplis;
- la porosité et la quantité d'eau de cette zone seraient alors plus élevées que celles trouvées ailleurs dans le reste du coulis de ciment (Fig. 8.8a);
- la concentration ionique de la solution interstitielle de cette zone, juste après le moulage ($t \approx 0$), serait très faible (Fig. 8.8b);
- cette différence de concentration en solution entre la zone de transition et le reste du coulis de ciment aurait alors pour effet d'engendrer la migration des ions les plus mobiles, par un processus de diffusion, vers la zone de contact (Fig. 8.8c);
- étant donné la dissolution facile du gypse et l'hydratation rapide du C_3A et du C_3S , les ions Ca^{2+} , Al^{3+} et SO_4^{2-} vont migrer rapidement dans cette zone;
- au contraire de ces ions, les $SiO(OH)_x$ ne migreront pas de façon intensive, étant donné que le C-S-H serait favorisé à croître à partir du C_3S et du C_2S ;
- étant donné la différence de porosité entre la zone de transition et le reste du coulis de ciment et que les minéraux auraient plus tendance à croître à la surface de la roche qu'à l'intérieur du coulis de ciment [YUAN et GUO, 1987], le différentiel de diffusion des ions va promouvoir la formation de CH et d'AFt au contact de la roche et des C-S-H juste derrière cette zone (Fig. 8.8d);
- la forte quantité d'eau dans la zone poreuse aurait pour effet, par un processus de transfert d'humidité, d'assurer, sur une certaine épaisseur dans le coulis de ciment durci, une hydratation plus élevée des grains de ciment, ce qui amènerait une quantité de minéraux hydratés plus élevée dans cette zone (Fig. 8.8d).

Ainsi, sur la base des résultats recueillis et sur les hypothèses proposées, la zone de transition pourrait se définir comme étant une zone constituée de deux parties distinctes. *Premièrement, il y aurait une partie très poreuse d'environ 20 à 40 μm d'épaisseur, où les minéraux présents seraient principalement constitués à partir des éléments chimiques les plus mobiles et disponibles dans le coulis de ciment et, deuxièmement, il y aurait une partie d'environ 100 à 130 μm d'épaisseur dont les minéraux et leurs quantités sont affectées soient par la mobilisation ionique vers la zone poreuse ou par le transfert d'humidité provenant de la partie poreuse vers le coulis de ciment durci. L'épaisseur de la zone de transition serait alors délimitée par la variation du contenu minéral ou par la variation de leur concentration par rapport à l'interface roche/coulis.*

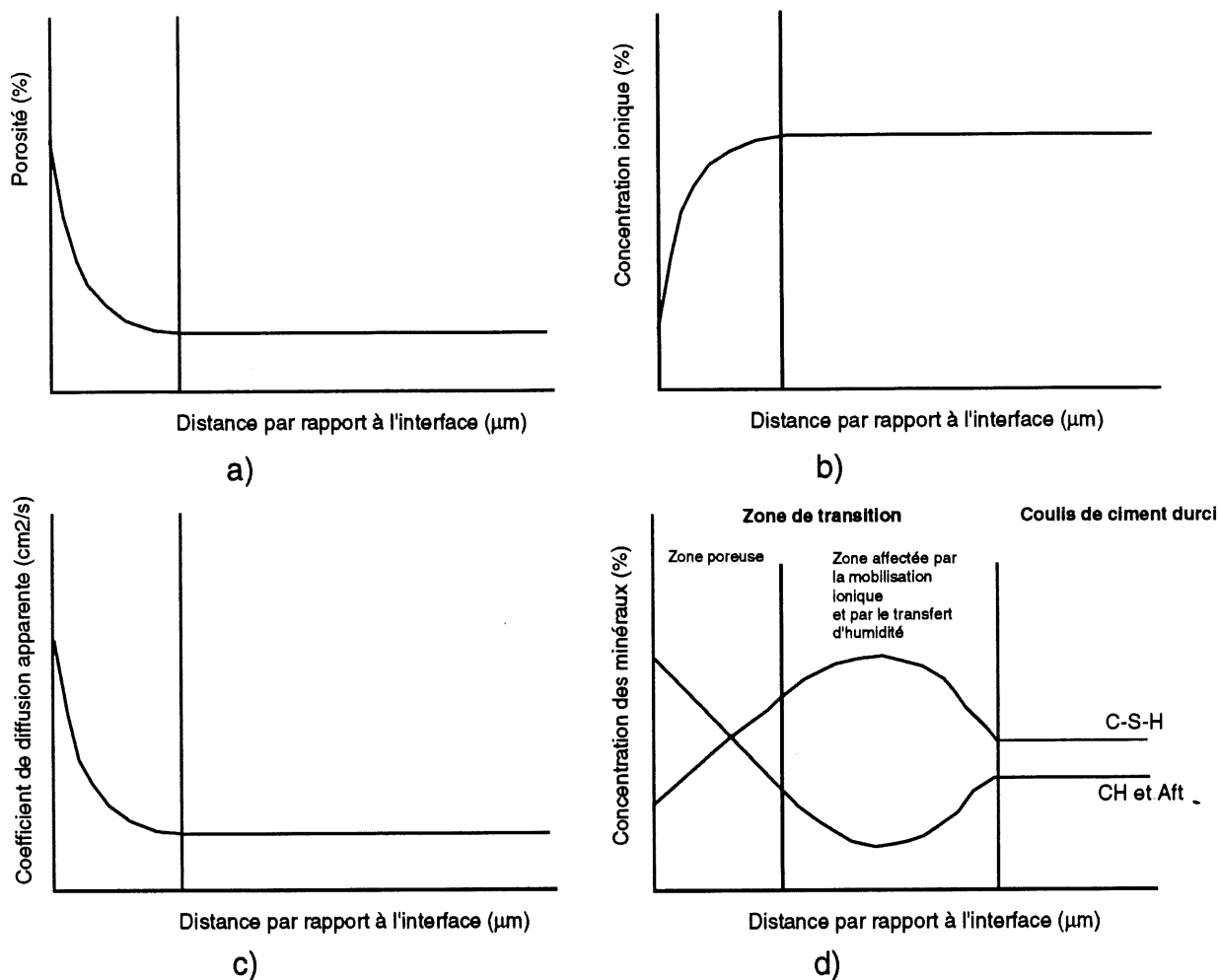


Figure 8.8 - Mécanisme révisé de la formation de la zone de transition

8.3 Corrélation entre la minéralogie et la microstructure de la zone de transition et ses propriétés de transfert

À la lumière de l'ensemble des résultats qui ont été obtenus à jeune âge (≈ 7 jours), les paramètres qui affectent l'épaisseur de la zone de transition affectent aussi l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition et celles du coulis de ciment durci. Il existerait donc un lien très étroit entre l'épaisseur de la zone de transition et ses propriétés de transfert.

Sur la base de ces analyses, et sur le modèle révisé du mécanisme de formation de la zone de transition, les plus fortes propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis de ciment durci proviendraient de la partie poreuse de la zone de transition que l'on retrouverait au contact de la roche. En fait, pour un coulis à base de ciment ordinaire, ce serait

l'arrangement des grains de ciment au contact de la roche qui produirait, sur une épaisseur d'environ 20 à 40 μm , une zone plus poreuse qui favoriserait une voie préférentielle d'écoulement et de migration des ions. Selon les résultats des analyses de la minéralogie et de la microstructure de la zone de transition par DRX-solide et ATG-poudre, les principaux paramètres qui pourraient affecter l'épaisseur de cette zone seraient la finesse du ciment et l'ajout d'un agent expansif au coulis de ciment.

Dans le cas d'une augmentation de la finesse du ciment, la réduction de l'épaisseur de la partie poreuse de la zone de transition serait causée par le fait qu'il y aurait un meilleur compactage des grains de ciment au contact de la roche par suite de l'abaissement de la taille des structures en arches (Fig. 8.9). La plus grande densification à l'interface roche/coulis provoquerait alors la diminution de l'épaisseur de la zone poreuse de même que la quantité d'eau accumulée dans cette zone, ce qui entraînerait la réduction de l'épaisseur totale de la zone de transition (Fig 8.10). Enfin, étant donné la réduction de la partie poreuse de la zone de transition, cela aurait aussi pour effet de diminuer les voies d'écoulement et de migration des ions dans cette zone et, ainsi, l'écart serait réduit entre les propriétés de transfert de la zone de transition et celles du coulis de ciment durci.

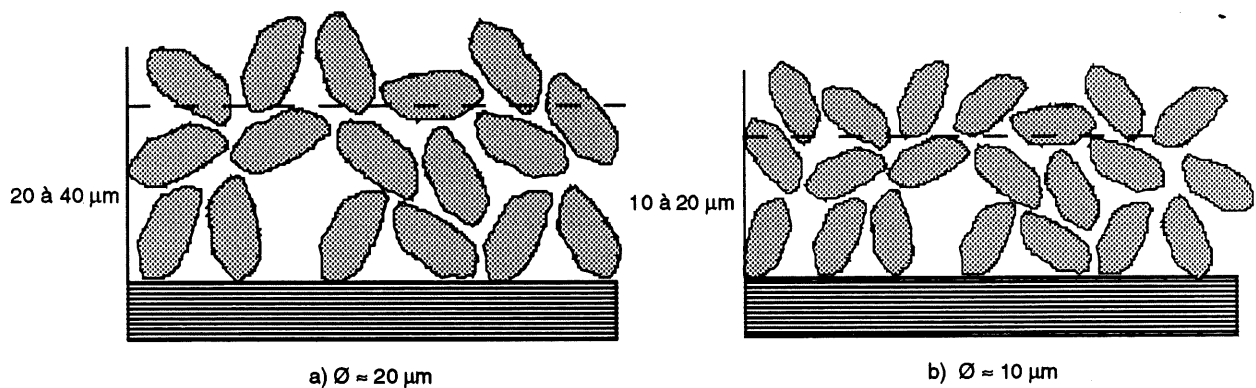


Figure 8.9 - Représentation schématique du rôle de la taille des grains de ciment sur l'épaisseur de la zone poreuse

Dans le cas de l'utilisation d'un agent expansif, telle la poudre d'aluminium, la libération d'hydrogène provenant de la réaction entre ce produit et le ciment Portland développe des pressions internes dans le coulis frais qui font que les grains de ciment disposés en arche pourraient être comprimés contre la paroi de la roche (Fig. 8.11). Cela aurait pour effet de diminuer fortement l'épaisseur de la zone poreuse de même que la quantité d'eau présente dans cette zone, ce qui entraînerait aussi la réduction de l'épaisseur de la zone de transition (Fig. 8.12). Enfin, comme dans le cas de l'augmentation de la finesse du ciment, la réduction de la partie poreuse de la zone de

transition diminuerait les voies d'écoulement et de migration des ions dans cette zone et l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition et celles du coulis de ciment durci.

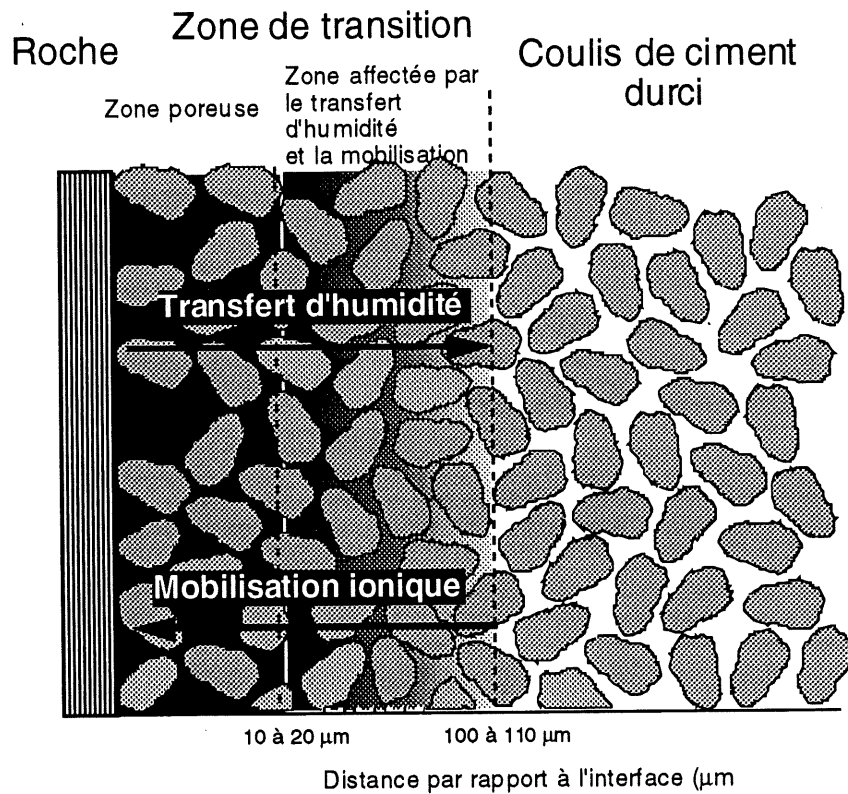


Figure 8.10 - Représentation schématique de l'effet de la finesse du ciment sur l'épaisseur de la zone de transition

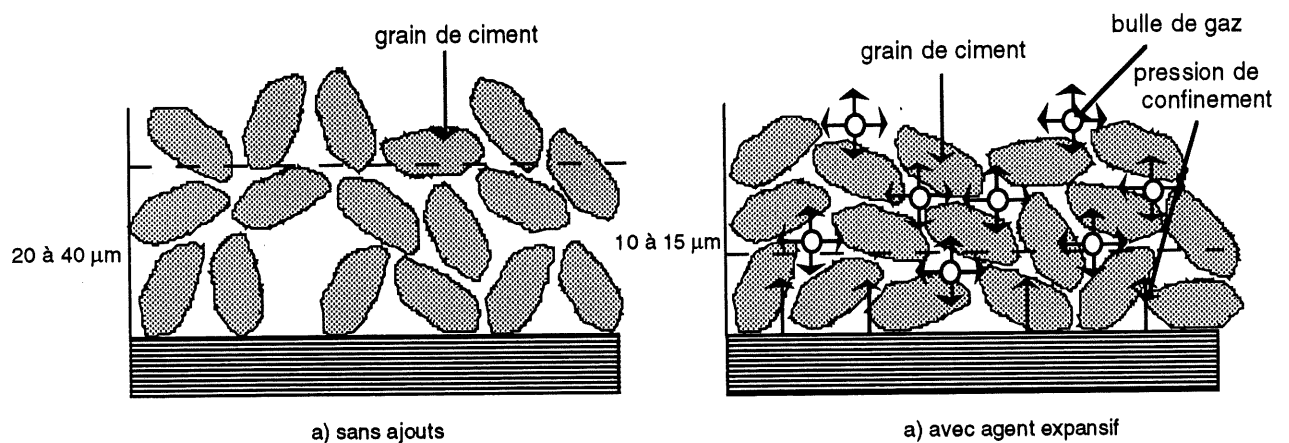


Figure 8.11 - Représentation schématique de l'effet d'un agent expansif sur l'arrangement des grains de ciment au contact de la roche

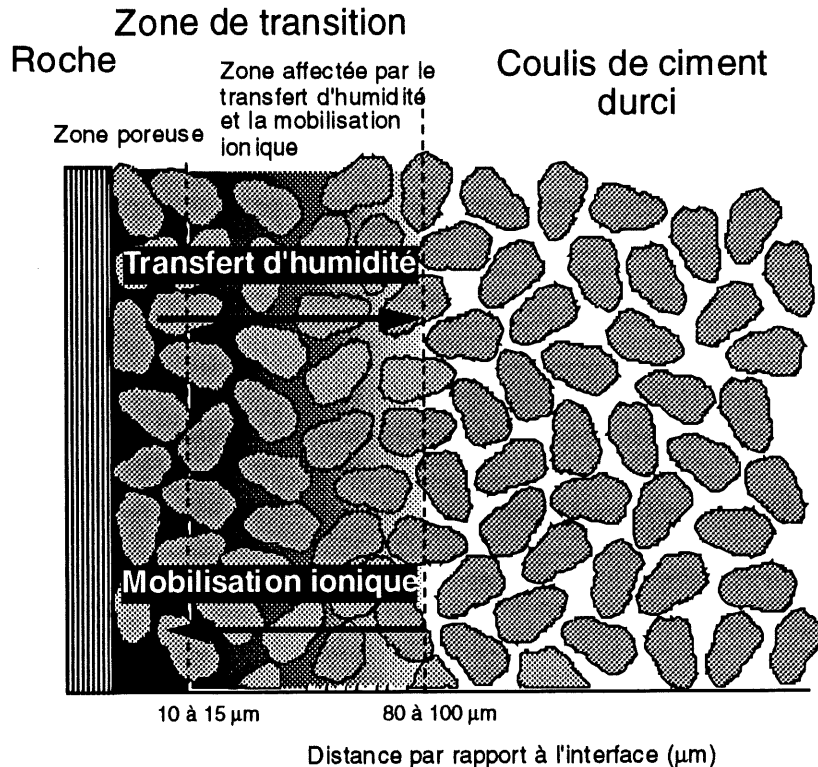


Figure 8.12 - Représentation schématique de l'effet d'un agent expansif sur l'épaisseur de la zone de transition

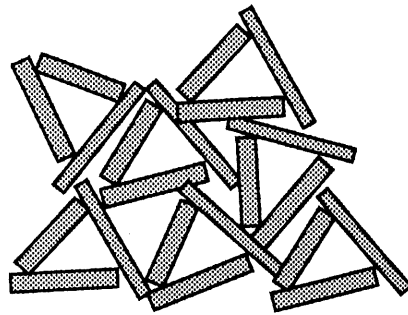
Ainsi, les plus fortes propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment durci proviendraient d'une région poreuse près du contact de la roche dont l'épaisseur et l'indice des vides seraient contrôlés principalement par l'arrangement des grains de ciment au contact de la roche (effet de paroi). Cependant, selon les résultats des analyses à la DRX-solide et à l'ATG-poudre, la zone de transition subirait, avec le mûrissement des coulis, un remplissage progressif de nouveaux matériaux hydratés du ciment qui, selon les résultats des analyses de migration des ions par champ électrique de faible intensité, aurait pour effet d'abaisser l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition et celles du coulis de ciment durci.

Selon les résultats de nos analyses, le rapport E/C du coulis serait le paramètre le plus critique pour l'étanchéité et la durabilité à long terme des fissures de roche injectées. Nous basons cette conclusion sur le fait que, lorsque la quantité d'eau de gâchage dans le coulis est faible (rapport E/C = 0,35 avec 1% de superplastifiant et 10% de fumée de silice), à jeune âge (≈ 7 jours), l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis est élevé ($X_m = 10,07$), mais avec le temps de mûrissement du coulis, cette différence diminue fortement (à 28 jours $X_m = 6,49$ et à 56 jours $X_m = 4,85$) et probablement que, à long terme,

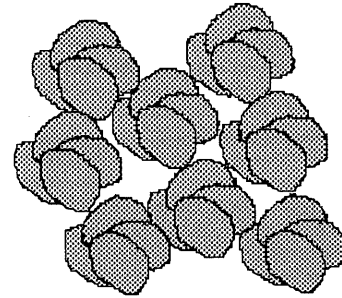
celle-ci serait presque nulle. Dans le cas où la quantité d'eau de gâchage est élevée (rapport E/C = 0,50 et 10% de fumée de silice), à jeune âge (≈ 7 jours), l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis de ciment est élevée ($X_m = 8,91$), mais avec le temps de mûrissement du coulis, cette différence diminue quelque peu tout en restant beaucoup plus élevée (à 28 jours $X_m = 9,47$ et à 40 jours $X_m = 7,84$).

En se basant sur le mécanisme révisé de la formation de la zone de transition, le rapport E/C n'affecterait pas l'épaisseur de la partie poreuse de la zone de transition de même que l'épaisseur de la zone affectée par la mobilisation ionique et par le transfert d'humidité. Les seules raisons envisageables pour expliquer que l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport au coulis de ciment durci diminue considérablement pour un coulis de faible rapport E/C, contrairement à un coulis de rapport E/C élevé, seraient alors que la minéralogie et les quantités de minéraux hydratés du ciment développées dans la partie poreuse de la zone de transition sont différentes pour les deux coulis.

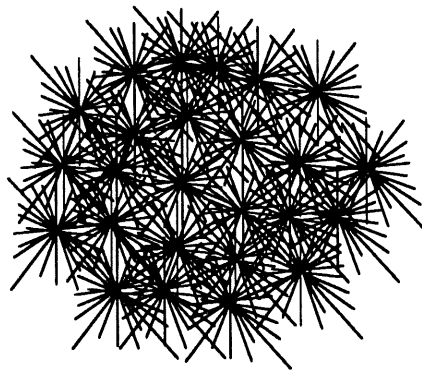
Les résultats obtenus des analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre ont montré que le coulis de ciment ayant un rapport E/C de 0,50 développe de l'Aft, beaucoup de CH et d'aluminates hydratés au contact de la roche, contrairement au coulis de ciment de rapport E/C de 0,30, où celui-ci développe un peu moins de CH, pas d'aluminates hydratés, mais plus d'Aft. Il est donc peut-être possible que, lorsque la partie poreuse de la zone de transition est moins remplie par du CH et des aluminates hydratés au profit de l'ettringite, l'écoulement ou la migration des ions soient plus faibles. En fait, les cristaux de CH se développent sous forme de larges plaquettes qui, selon certains arrangements, pourraient favoriser un écoulement ou une migration ionique facile (Fig. 8.13a). Les cristaux d'aluminates hydratés peuvent aussi se développer sous forme de larges plaquettes hexagonales, mais le plus souvent on les retrouve groupés en rosaces près de l'interface [OLLIVIER, 1981]. Cette forme d'arrangement spécial des aluminates hydratés pourrait aussi, dans ce cas, favoriser un écoulement ou une migration ionique facile (Fig. 8.13b). Dans le cas de l'ettringite, ce minéral a plutôt tendance à se développer sous forme de fines aiguilles disposées dans toutes les directions, ce qui aurait pour effet d'augmenter la tortuosité du milieu et ainsi de défavoriser un écoulement ou une migration ionique facile (8.13c).



a) Plaquettes de Portlandite



b) Rosaces de carboaluminates hydratés



c) Aiguilles d'ettringites

Figure 8.13 Arrangement des cristaux

Il existe aussi une autre possibilité pour expliquer l'effet à long terme du rapport E/C sur la diminution de l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport au reste du coulis de ciment durci. En fait, les analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre ont montré que la quantité de produits hydratés du ciment au contact de la roche était plus faible pour le coulis ayant un rapport E/C faible et que cette différence était toujours présente avec le vieillissement des coulis. Comme mentionné antérieurement, la porosité de la partie affectée par la mobilisation ionique diminuerait avec la baisse du rapport E/C du coulis. Il y aurait donc dans cette zone une saturation élevée de l'eau interstitielle qui amènerait à la partie poreuse, par diffusion ionique, une très forte quantité d'éléments chimiques qui favoriseraient une forte croissance de minéraux hydratés du ciment. Il serait donc possible que cette surcharge ionique de même que la forte cristallisation de minéraux hydratés par le processus de dissolution-germination-croissance ralentissent l'hydratation des grains de ciment en place dans cette région. Cela aurait donc pour effet que la dimension des pores de cette zone diminuerait, mais que, volumétriquement, la quantité de produits hydratés du ciment resterait faible (Fig. 8.14). Ainsi, étant donné que l'on retrouve une plus grande quantité de

grains de ciment anhydres dans la partie poreuse de la zone de transition pour le coulis à faible rapport E/C et que ceux-ci sont complètement imperméables, les propriétés de transfert de la zone de transition seraient donc beaucoup plus faible et l'écart avec celles du reste du coulis de ciment serait lui aussi plus faible.

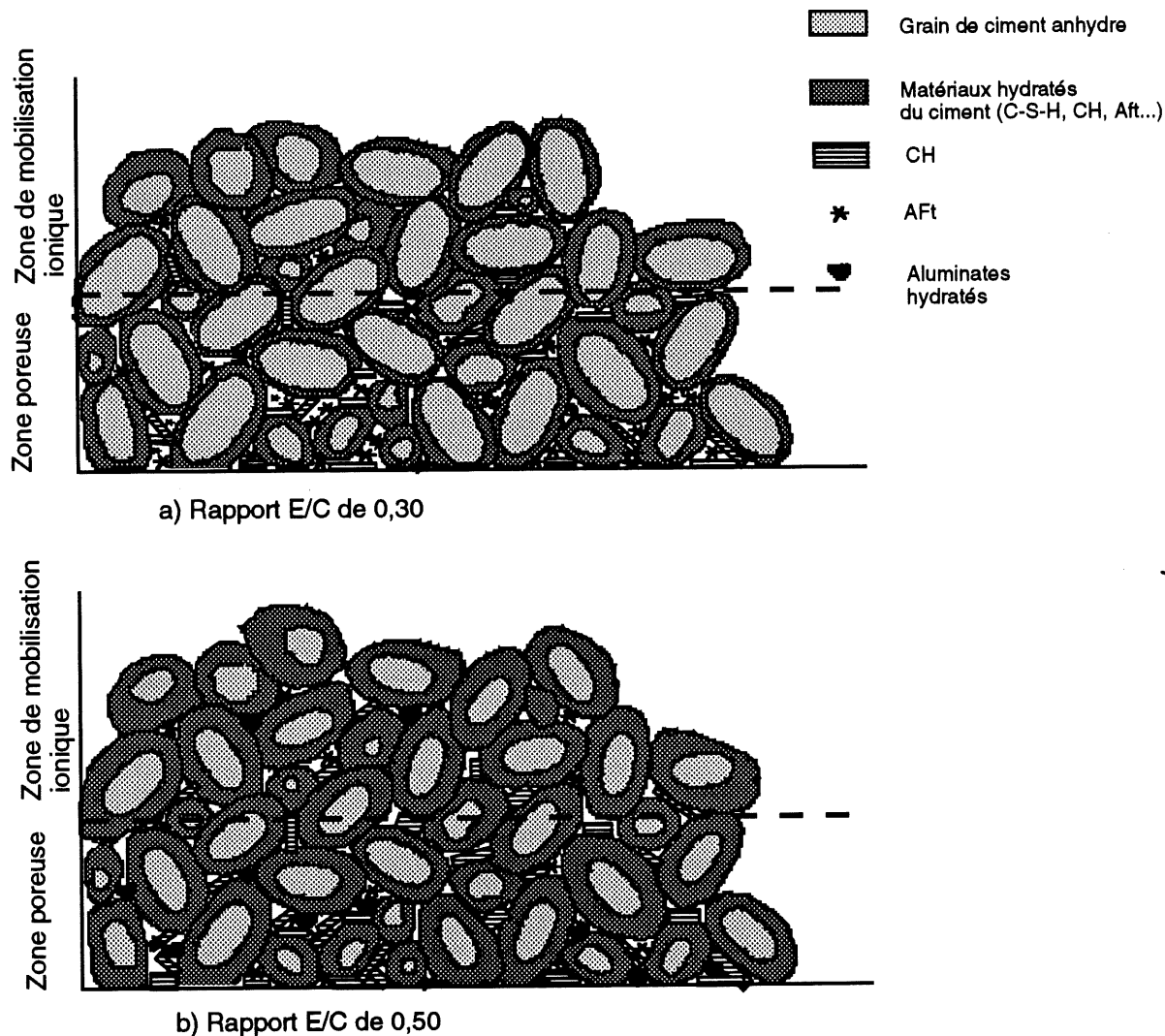


Figure 8.14 - Représentation schématique de l'effet du rapport E/C sur la minéralogie et la microstructure de la zone de transition

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Dans le but de déterminer si la présence de la zone de transition roche/coulis de ciment pourrait être un site critique pour l'étanchéité et la durabilité des fissures de roche injectées, la présente étude a tenté de vérifier et de compléter certains aspects se rapportant à la nature et aux propriétés de transfert de cette zone.

Selon l'ensemble des résultats des analyses obtenus par la DRX, par le MEB et par l'ATG, la zone de transition roche/coulis de ciment ordinaire ne peut être représentée par un simple modèle minéralogique et microstructural. En fait, des analyses réalisées sur deux coulis de ciment Portland ordinaire (CPA 55 et type 10) ont montré que, même si la minéralogie observée dans la zone de transition pouvait être sensiblement la même, leur microstructure pouvait être différente. De plus, les résultats ont montré que l'orientation préférentielle des cristaux de CH n'est pas un critère nécessaire ou suffisant pour déterminer la présence ou l'épaisseur de la zone de transition. Les observations réalisées par DRX et par ATG sur des poudres recueillies par des abrasions successives de la zone de contact roche/coulis de ciment ont montré que la zone de transition se définissait probablement plus facilement comme étant un lieu où les concentrations et les proportions des produits hydratés du ciment sont quantitativement différentes par rapport à celles trouvées dans le reste du coulis de ciment durci. Ainsi, pour déterminer l'existence et l'épaisseur de la zone de transition, il suffit de déterminer la limite de stabilisation des variations de concentration des produits hydratés du ciment plutôt que d'essayer de les déterminer à partir des limites de variation microstructurale exprimées par l'orientation préférentielle des cristaux de CH.

Selon les résultats obtenus à partir des analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre, même si les analyses ont montré que les différents ciments Portland (type 10, type 50 et Blue Circle) utilisés dans cette recherche ne favorisent pas la croissance des cristaux de CH à s'orienter avec leur plan (001) parallèle à l'interface roche/coulis, celles-ci ont montré que la zone de transition roche/coulis était toujours présente quel que soit le type de coulis de ciment utilisé. La minéralogie et la microstructure de cette zone sont particulières à chaque coulis et dépendent des caractères physiques et chimiques de tous les constituants qui forment le mélange.

La composition chimique du ciment, la quantité d'eau de gâchage et l'ajout de superplastifiant à base de sulfonate de naphthalène ne modifieraient pas d'une façon marquée l'épaisseur de la zone de transition. Cependant, ils affecteraient grandement la minéralogie et la concentration de ces minéraux dans cette zone. En fait, il a été trouvé que les paramètres qui

peuvent modifier l'épaisseur de la zone de transition sont la finesse du ciment, l'ajout de fumée de silice à une concentration supérieure à 10% du poids du ciment et l'utilisation d'un agent expansif. De plus, avec le temps de mûrissement du coulis, la zone de transition roche/coulis augmenterait en taille et elle subirait un remplissage progressif de nouveaux matériaux hydratés du ciment. Malheureusement, puisque les analyses portaient seulement sur des échantillons de coulis de ciment âgés de 7 et 28 jours, il est impossible, à l'heure actuelle, de savoir si l'épaisseur maximum de la zone de transition avait été atteinte.

En se basant sur les résultats obtenus par les analyses à la DRX et à l'ATG sur des poudres recueillies par des abrasions successives de la zone de contact roche/coulis, la zone de transition serait constituée de deux parties distinctes. Généralement, dans les 15 à 20 premiers μm au contact de la roche, on retrouverait une zone riche en CH et en Aft, puis sur une épaisseur d'environ 130 μm , on retrouve une zone plus pauvre en CH et en Aft par rapport au reste du coulis de ciment durci. De plus, les analyses ont montré que la zone de plus faible concentration en CH et en Aft serait une zone où le C-S-H se retrouverait en plus forte concentration que partout ailleurs dans le reste du coulis de ciment durci.

Selon l'ensemble des résultats recueillis par la DRX-poudre, par l'ATG-poudre, par MEB (IER) et par des analyses chimiques quantitatives (absorption atomique), le mécanisme responsable de la formation de la zone de transition correspondrait aux hypothèses formulées par MASO [1980]. En d'autres mots, une plus forte porosité au contact de la roche par rapport au reste du coulis de ciment durci occasionnerait un rapport E/C plus élevé à cet endroit et, étant donné cette plus forte quantité d'eau présente au contact de la roche et que celle-ci possède moins d'ions en solution que celle dans le reste du coulis au début de l'hydratation du ciment, ce différentiel de concentration produirait une diffusion ou une migration des ions les plus mobiles vers l'interface de la roche et favoriserait, à cet endroit, la croissance de la portlandite (CH) et de l'ettringite (Aft). De plus, selon nos résultats, le mécanisme qui provoquerait cette plus forte porosité de la zone de transition, en début de l'hydratation du ciment, serait relié à l'arrangement lâche des grains de ciment (microstructure en arche) qui serait causé par l'effet de paroi de la roche. Cependant, étant donné qu'à jeune âge (≈ 7 jours) l'épaisseur de la zone de transition, définie par les variations de concentration en CH et par les variations de perte de masse (à 1000°C) mesurées à l'ATG, est généralement d'environ 150 μm et que celle-ci augmente légèrement en taille durant le mûrissement du coulis, d'autres hypothèses sur le mécanisme de formation ont été formulées. Ainsi, sur la base des résultats recueillis et sur les hypothèses proposées, la zone de transition pourrait se définir comme étant une zone constituée de deux parties distinctes. Premièrement, il y aurait une partie très poreuse d'environ 20 à 40 μm d'épaisseur, où les minéraux présents seraient principalement constitués à partir des éléments chimiques les plus mobiles et disponibles dans le coulis de ciment

et, deuxièmement, il y aurait une partie d'environ 100 à 130 μm d'épaisseur dont les minéraux et leurs quantités seraient affectés soit par la mobilisation ionique vers la zone poreuse ou par le transfert d'humidité provenant de la partie poreuse vers le coulis de ciment durci. L'épaisseur de la zone de transition serait alors délimitée par la variation du contenu minéral ou par la variation de leur concentration par rapport à l'interface roche/coulis.

L'étude des propriétés de transfert de la zone de transition à l'aide de la migration des ions, soit par diffusion ou par champ électrique, a montré clairement que la diffusivité de cette zone était supérieure à celle du reste du coulis de ciment durci. Pour un coulis à base de ciment ordinaire (type 10, de rapport $E/C = 0,50$ et âgé de 7 jours), en estimant que la partie la plus poreuse de la zone de transition était de 100 μm d'épaisseur, les résultats ont indiqué que la zone de transition aurait une diffusivité d'environ 12 à 15 fois supérieure à celle du coulis de ciment durci. Cependant, étant donné l'hypothèse que la partie la plus poreuse de la zone de transition aurait une épaisseur maximum de 40 μm , la diffusivité de cette zone serait d'environ 30 à 40 fois supérieure à celle du reste du coulis de ciment durci.

Selon les résultats obtenus par l'utilisation de la migration des ions par champ électrique de faible intensité sur des éprouvettes de roche injectée de différents mélanges de coulis de ciment, la zone de transition posséderait, pour tous les mélanges étudiés, des propriétés de transfert plus élevées que celles du coulis de ciment durci. Cependant, cette étude a montré que certains paramètres peuvent diminuer cette hétérogénéité microstructurale. À jeune âge, l'écart entre la diffusivité de la zone de transition par rapport au coulis de ciment durci serait principalement contrôlé par la finesse du ciment. Cependant, à mesure que le coulis de ciment vieillit, le rapport E/C du coulis de ciment jouerait un rôle très important sur la diminution de cet écart. De plus, les résultats ont montré que la composition chimique du ciment et l'addition de 10% de fumée de silice avaient peu d'effet sur l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment durci. Dans le cas de l'utilisation de superplastifiant, puisqu'il a été utilisé en combinaison avec un coulis de faible rapport E/C , on ne peut présentement évaluer ses effets réels sur les propriétés de transfert de la zone de transition. Finalement, l'utilisation d'un agent expansif à base de poudre d'aluminium dans un coulis de ciment réduirait fortement l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment durci.

Ainsi, selon l'ensemble des résultats recueillis, il y aurait une bonne corrélation entre la minéralogie et la microstructure de la zone de transition avec ses propriétés de transfert, c'est-à-dire que, à jeune âge, les paramètres qui affecteraient l'épaisseur de la partie poreuse de la zone de transition sont les mêmes qui affecteraient l'écart entre les propriétés de transfert de cette zone avec le reste du coulis de ciment durci. En se basant sur le modèle révisé du mécanisme de formation de

la zone de transition, les plus fortes propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du coulis de ciment durci proviendraient de la partie poreuse de la zone de transition que l'on retrouverait au contact de la roche. En fait, pour un coulis de ciment ordinaire, ce serait l'arrangement des grains de ciment au contact de la roche qui produirait, sur une épaisseur d'environ 20 à 40 μm , une zone plus poreuse par rapport à celle du coulis de ciment durci et qui favoriserait une voie préférentielle d'écoulement et de migration des ions. Comme démontré par les analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre, les seules façons de réduire l'épaisseur de la partie poreuse de la zone de transition seraient l'augmentation de la finesse du ciment, l'ajout d'une quantité supérieure à 10% de fumée de silice et l'ajout d'un agent expansif au mélange.

Pour expliquer l'effet à long terme joué par le rapport E/C du coulis de ciment sur l'abaissement de l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis de ciment durci, deux hypothèses ont été émises. Premièrement, les résultats des analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre ont montré qu'un coulis à faible rapport E/C ($\approx 0,30$) développe un peu moins de CH, pas d'aluminates hydratés, mais plus d'Aft qu'un coulis à fort rapport E/C ($\approx 0,50$). Il serait alors possible que, à faible rapport E/C, l'augmentation des concentrations d'Aft au contact de la roche, au détriment des cristaux de CH et d'aluminates hydratés, soit la cause de cette réduction. La forme cristalline en fines aiguilles des Aft pourrait augmenter beaucoup plus la tortuosité du milieu par rapport aux cristaux de CH et d'aluminates hydratés, qui eux se développent sous forme de plaquettes et de rosaces.

Deuxièmement, les analyses de DRX-solide et d'ATG-poudre ont montré que la quantité de produits hydratés du ciment au contact de la roche était plus faible pour le coulis ayant un rapport E/C faible et que cette différence était toujours présente avec le vieillissement des coulis. Il serait donc possible que la réduction de la porosité de la partie affectée par la mobilisation ionique entraîne une saturation ionique élevée de l'eau interstitielle dans cette zone et amène à la partie poreuse, par diffusion ionique, une très forte quantité d'éléments chimiques qui favoriserait une forte croissance de minéraux hydratés du ciment et ralentirait l'hydratation des grains de ciment déjà en place dans cette région. Cela aurait donc pour effet que la dimension des pores dans cette zone diminuerait, mais que, volumétriquement, la quantité de produits hydratés du ciment resterait faible. Ainsi, étant donné que l'on aurait une réduction importante de la taille des pores et que l'on retrouverait une plus grande quantité de grains anhydres et que ceux-ci peuvent être considérés comme imperméables, l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition avec celles du reste du coulis de ciment durci serait réduit.

Finalement, la problématique de la zone de transition roche/coulis de ciment sur l'étanchéité et la durabilité des fissures de roche injectées est sérieuse. Les résultats recueillis des diverses

ont montré que cette zone était un chemin préférentiel d'écoulement et de migration ionique et que, étant donné la minéralogie particulière de cette zone, c'est-à-dire constituée principalement de minéraux produits par des processus de dissolution-germination-croissance, il pourrait y avoir à long terme une dissolution de ces minéraux qui pourrait entraîner une perte importante d'étanchéité. Cependant, les analyses ont montré qu'il était possible de réduire et peut-être même d'annihiler l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis de ciment durci. En fait, pour éviter d'éventuels problèmes, le coulis à base de ciment Portland à être utilisé pour le colmatage des fissures de roche dans les cavernes de stockage des déchets dangereux devrait avoir certaines caractéristiques importantes. La granulométrie du ciment et la quantité d'eau de gâchage devraient être très faibles et le coulis de ciment devrait contenir un agent expansif. L'utilisation de superplastifiant à base de sulfonate de naphthalène devrait être aussi considéré dans le mélange, car son utilisation permet de réduire fortement les quantités d'eau utilisées dans le mélange tout en gardant une bonne fluidité au mélange. Dans le cas de l'utilisation de fumée de silice, les résultats ont indiqué que l'utilisation de 10% de fumée de silice ne modifiait pas réellement l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition par rapport à celles du reste du coulis de ciment. Cependant, les résultats ont aussi indiqué que l'utilisation de 10% de fumée de silice pouvait diminuer les propriétés de transport du coulis de ciment. Ainsi, même si l'écart entre les propriétés de transfert de la zone de transition et le reste du coulis de ciment n'est pas affecté, l'utilisation de 10% de fumée de silice est bénéfique sur l'étanchéité totale de la fissure de roche injectée et devrait alors être considérée dans le mélange.

Les études à entreprendre pour approfondir ce sujet de recherche seraient de vérifier les hypothèses qui ont été émises des divers mécanismes responsables de la formation de la zone de transition roche/coulis de ciment. De plus, il serait intéressant de poursuivre des études sur les propriétés de transfert de la zone de transition pour des coulis de ciment âgés (plus de 90 jours) et d'observer s'il existerait une relation entre les réactions alcalis-granulats dans les bétons avec la présence de cette zone. Finalement, étant donné que les études de la minéralogie et de la microstructure de la zone de transition ont été réalisées sur des échantillons fabriqués selon le modèle simple roche/coulis, les résultats recueillis de ces études peuvent ne pas s'appliquer parfaitement pour les bétons. Car, la zone de transition granulats/pâte de ciment dans les bétons est affectée parfois par le ressuage interne qui a pour effet de produire une accumulation d'eau au contour des granulats. Ainsi, afin de mieux connaître la zone de transition granulats/pâte de ciment dans les bétons d'autres travaux de recherche devraient être entrepris pour déterminer quels sont les effets exactes du ressuage interne sur la formation de cette zone.

BIBLIOGRAPHIE

- AITCIN P.C., GAGNÉ R., BAALBAKI M. et POULIN C. (1992) Les coulis à haute performance, Deuxième colloque sur la consolidation et la réparation des infrastructures par les techniques d'injection, CRIB, Ed. G. Ballivy, Sherbrooke (Québec, Canada), p. 33-55
- BARNES B.D., DIAMOND S. et DOLCH W.L. (1978) The contact zone between Portland cement paste and glass aggregate surfaces. *Cement and Concrete Research*, vol 8, p. 233-244
- BARNES B.D., DIAMOND S. et DOLCH W.L. (1979) Micromorphology of the interfacial zone around aggregates in Portland cement mortar. *Journal of American Ceramics Society*, vol. 62, p. 21-24
- BEDARD C. (1981) Influence de la nature des agrégats sur la qualité du béton. Symp. Prog. in Concrete, Québec (Canada), p. 8-34
- BOCKRIS J.O'M., READY A.K.N. (1970) *Modern electrochemistry*, Plenum press, New York (USA), tome 1, 622 p.
- CARLES-GIBERGUES A. et coll., (1982) Evolution dans le temps de l'auréole de transition de pâtes contenant des ajouts. Liaisons pâtes de ciment associés, Colloque International, Toulouse (France), p. B-11 à B-16
- CARLES-GIBERGUES A. (1990) Les apports de la diffractométrie de rayons X dans l'étude des bétons. Notes de cours, INSA de Toulouse (France), 28 p.
- CARLES-GIBERGUES A., SAUCIER F. et PIGEON M. (1993) New-to-old concrete bonding: influence of sulfates type of new concrete on interface microstructure. *Cement and Concrete Research*, vol. 23, p. 431-441
- COSTA U., FACOETTI M. ET MASSAZA F. (1990) Permeability of the cement-aggregate interface: Influence of the type of cement, water/cement ratio and superplasticizer. Symposium RILEM de Barcelone (Espagne), 11p.
- DIAMOND S. (1986) The microstructures of cement paste in concrete. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (Brésil), vol. 1, p. 122-147
- DIAMOND S. (1987) Microstructural development during hydration of cement, *Material Research Society Proceedings*, Pittsburgh (USA), p 21-31
- FARRAN J. (1956) Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés. Publication du centre d'études et de recherches de l'industrie des liants hydrauliques. *Revue des matériaux de construction*, vol. 15, p. 155-172
- FELDMAN R.F. et CHEN-YI H. (1985) Properties of portland-silica fume pastes I- Porosity and surface properties. *Cement and Concrete Research*, vol. 15, p. 765-774
- FREEZE R.A. et CHERRY J.A. (1979) *Groudwater*, Prentice Hall Inc., New Jersey (USA), 604 p.

GALLIAS J.L.(1982) Mouvements d'eau et hydratation du liant dans une couche mince de mortier. Application aux enduits extérieures., Thèse de doctorat ingénieur, Université Paul Sabatier de Toulouse, Toulouse (France), n° 805, 147p.

GITSHOFER F. (1990) Techniques modernes de caractérisation des matériaux. Notes de cours, Université de Sherbrooke, Sherbrooke (Québec, Canada) 150 p.

GOLDSTEIN J.I., NEWBURY D.E., ECHLIN P., JOY D.C., FIORI C. et LIFCHIN E. (1981) Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum Press, New York (USA), 673 p.

GRANDET J., FARRAN J., et MASO J.C. (1970) Variations des concentrations de portlandite et d'ettringite dans les pâtes de ciment Portland au contact des terres cuites poreuses. C. R. Ac. Sc. Paris (France), t. 271, série D, p. 4-7

GRANDET J. et OLLIVIER J.P. (1980a) Orientation des hydrates au contact des granulats. 7ème Congrès International de la Chimie des ciments, Paris (France), vol. 3, p. VII-63 à VII-68

GRANDET J. et OLLIVIER J.P. (1980b) Nouvelle méthode d'étude des interfaces ciment-granat. 7ème Congrès International de la Chimie des ciments, Paris (France), vol. 3, p. VII-85 à VII-89

HADLEY D.W. (1972) The nature of the paste aggregate interface. Ph.D. thesis, Purdue University, USA,

HANNA B. (1987) Contribution à l'étude de la structuration des mortiers de ciment Portland contenant des particules ultrafines, Thèse de doctorat de l'INSA, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse (France), 177 p.

JCPDS (1980) Mineral powder diffraction file, Data book, Published by the International Center for Diffraction Data, USA, 1168 p.

JOHNSON L.H. (1994) The Environmental Impact Statement for the CNFWMP: Engineered Barrier Alternatives. AECL Research, Pinawa, Manitoba (En préparation)

KAYYALI O.A. (1987) Porosity of concrete in relation to the nature of paste-aggregate interface. Matériaux et Construction, RILEM, (France), vol 20, p. 19-26

LANGTON C.A et ROY D.M. (1980) Morphology and microstructure of cement/paste interfacial regions. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris (France), vol. 3, p VII-127 à VII-132

MASO J.C. (1980) The bound between aggregates and hydrated cement pastes. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris (France), vol. 3, p VII-3 à VII-15

MASO J.C. (1982) Béton hydraulique, Presse de l'école national des ponts et chaussées, Paris (France), 560 p.

METHA P.K. (1986) Concrete, structure, properties, and materials, Prentice-Hall, New Jersey (USA) 450 p.

METHA P.K. et MONTEIRO P.J.M. (1988) Effect of aggregate, cement, and mineral admixtures on the microstructure of the transition zone. Symposium on bonding in cementitious composites, Materials Research Society, Boston (USA), p. 67-75

MONTEIRO P.J.M. (1985) Microstructure of concrete and its influence on the mechanical properties. Ph.D. Thesis, University of California, Berkely (USA)

MONTEIRO P.J.M. et METHA P.K. (1985), Ettringite formation on the aggregate-cement paste interface, *Cement and Concrete Research*, vol. 15, p. 378-380

MONTEIRO P.J.M., MASO J.C. et OLLIVIER J.P. (1985) The aggregate-mortar interface, *Cement and Concrete Research*, vol. 15, p. 953-958

MONTEIRO P.J.M. et METHA P.K. (1986) Improvement of the aggregate-cement paste transition zone by grain refinement of hydration products. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (Brésil), vol. 3, p. 433-437

ODLER I. et ZURZ A. (1988) Structure and bond strength of cement-aggregate interfaces. Symposium on bonding in cementitious composites, Materials Research Society, Boston (USA), p. 21-27

OLLIVIER J.P. (1981) Contribution à l'étude de l'hydratation de la pâte de ciment portland au voisinage des granulats. Thèse de doctorat d'État, Université Paul Sabatier de Toulouse (France), n° d'ordre: 981, 169 p.

OLLIVIER J.P. (1986) Rôle des additions minérales sur la formation de l'auréole de transition entre gros granulat et mortier. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (Brésil), p. 189-197

OLLIVIER J.P. et GRANDET J. (1982a) Processus de formation de l'auréole de transition. Liaisons pâtes de ciment matériaux associés, Colloque International, Toulouse (France), p. A-14 à A-22

OLLIVIER J.P. et GRANDET J. (1982b) Désorientation des cristaux de portlandite dans l'auréole de transition. Liaisons pâtes de ciment matériaux associés, Colloque International, Toulouse (France), p. A-23 à A-27

OLLIVIER J.P., GRANDET J. et HANNA B. (1986) Action d'un fluidifiant et d'une fumée de silice condensée réactive aux courtes échéances sur la liaison gros granulat-mortier. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (Brésil), vol. 1, p. 204-209

PAILLÈRE A.M., SERRANO J.J. et BUIL M. (1986) Possibilités offertes par l'emploi d'ultrafines siliceuses dans les coulis d'injection à base de liants hydrauliques. Bulletin de Liaison des Laboratoires de Ponts et Chaussées, Vol. 141, p. 123-125

PAGE C.L., SHORT N.R. et EL TARRAS A. (1981) Diffusion of chloride ions in hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, vol 11, p. 395-406

PARIZEAU R. (1985) Utilisation des fumées de silice dans les coulis. Mémoire de maîtrise (M.Sc.A.), Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Québec (Canada), 341p.

REGOURD (1982) Béton hydraulique, Presse de l'école national des ponts et chaussées, Paris (France), 560 p.

SCRIVENER K.L. et PRATT P.L. (1984) Backscattered electron images of polished cement sections in the scanning electron microscope. 6th International Conference on Cement Microscopy, Alberque, New Mexico (USA), p. 145-155

SCRIVENER K.L. et GARTNER E.M. (1988a) Microstructural gradients in cement paste around aggregate particules. Symposium on bounding in cementitious composites, Symposium on bounding in cementitious composites, Materials Research Society, Boston (USA), vol. 114, p. 77-85

SCRIVENER K.L., CRUMBIE A.K. et PRATT P.L. (1988b) A study of the interfacial region between cement paste and aggregate in concrete. Symposium on bounding in cementitious composites, Materials Research Society, Boston (USA), vol. 114, p. 87-88

SCRIVENER K.L., BENTUR A. et PRATT L. (1988c) Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes. *Advances in Cement Research*, vol. 1, n° 4. p. 230- 237

SKALNY J., YOUNG J.F. (1981) Mécanismes d'hydratation du ciment Portland. Symposium International sur les ciments, II-1, p 1-52

SNYDER K.A., WINSLOW D.N., BENTZ D.P. et GARBOCZI (1992) Interfacial zone percolation in cement-aggregate composites. Interfaces in cementitious composites, Proceedings of the RILEM International Conference, Toulouse (France), p. 259-268

STANTON T.E. (1940) Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate, *Proceedings, ASCE*, vol. 66, P. 1781-1811

STRUBLE L. (1988) Microstructure and fracture at the cement paste-aggregate interface. Symposium on bounding in cementitious composites, Materials Research Society, Boston (USA), p. 11-20

TOGNON G.P. et CANGIANO S. (1980) Interface phenomena and durability of concrete. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris (France), vol. 3, p VII-133 à VII-137

ZHI-YUAN ET XIO-ZHONG (1986) Distribution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and of the C-S-H phase in the Oolitic Marble/hydrated cement paste interfacial zone. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro (Brésil), vol. 3, p. 449-453

WAKELEY L.D. et ROY D.M. (1982) A method for testing the permeability between grout and rock. *Cement and Concrete Research*, vol. 12, p 533- 534

YUAN C.Z. et GUO W.J. (1987) Bond between marble and cement stone. *Cement and Concrete Research*, vol. 17, p. 544-552

YUAN C.Z. et ODLER I. (1987) The interfacial zone between marble and tricalcium silicate paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 17, p. 784-792

ZIMBELMAN R. (1985) A contribution to the problem of cement-aggregate bond. *Cement and Concrete Research*, vol. 15, p. 801- 808

ZIMBELMAN R. (1987) A method for strengthening the bond between cement stone and aggregates, *Cement and Concrete Research*, vol. 17, p. 651- 660

ANNEXE A

Densités mesurées et estimées des coulis séchés

Tableau A.1 Densités mesurées et estimées des coulis séchés

Type d'échantillon de coulis	Densité mesurée (g/cm ³)	Densité estimée (g/cm ³)
type 10-0,50-7j	1,76	1,8
type 50-0,50-7j	1,84	1,8
type 10-0,3-7j	2,07	2,1
type 10-0,7-7j	1,32	1,3
type 50r-0,5-7j	1,80	1,8
BC-0,5-7j	1,84	1,8
type 10-0,25-1%SP-7j	2,13	2,1
type 10-0,25-5%SP-7j	2,15	2,1
type 10-0,5-10%FS-7j	1,68	1,7
type 10-0,5-20%FS-7j	1,49	1,5
type 10-0,5-Ex-7j	1,76	1,8
type 10-0,5-28j	1,84	1,8

Légende :

10 : type de ciment
 0,50 : rapport eau/ciment
 7j : durée de mûrissement

SP : superplastifiant
 FS : fumée de silice
 EX : agent expansif

ANNEXE B

Spectres de DRX-poudre
(Ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7jours)

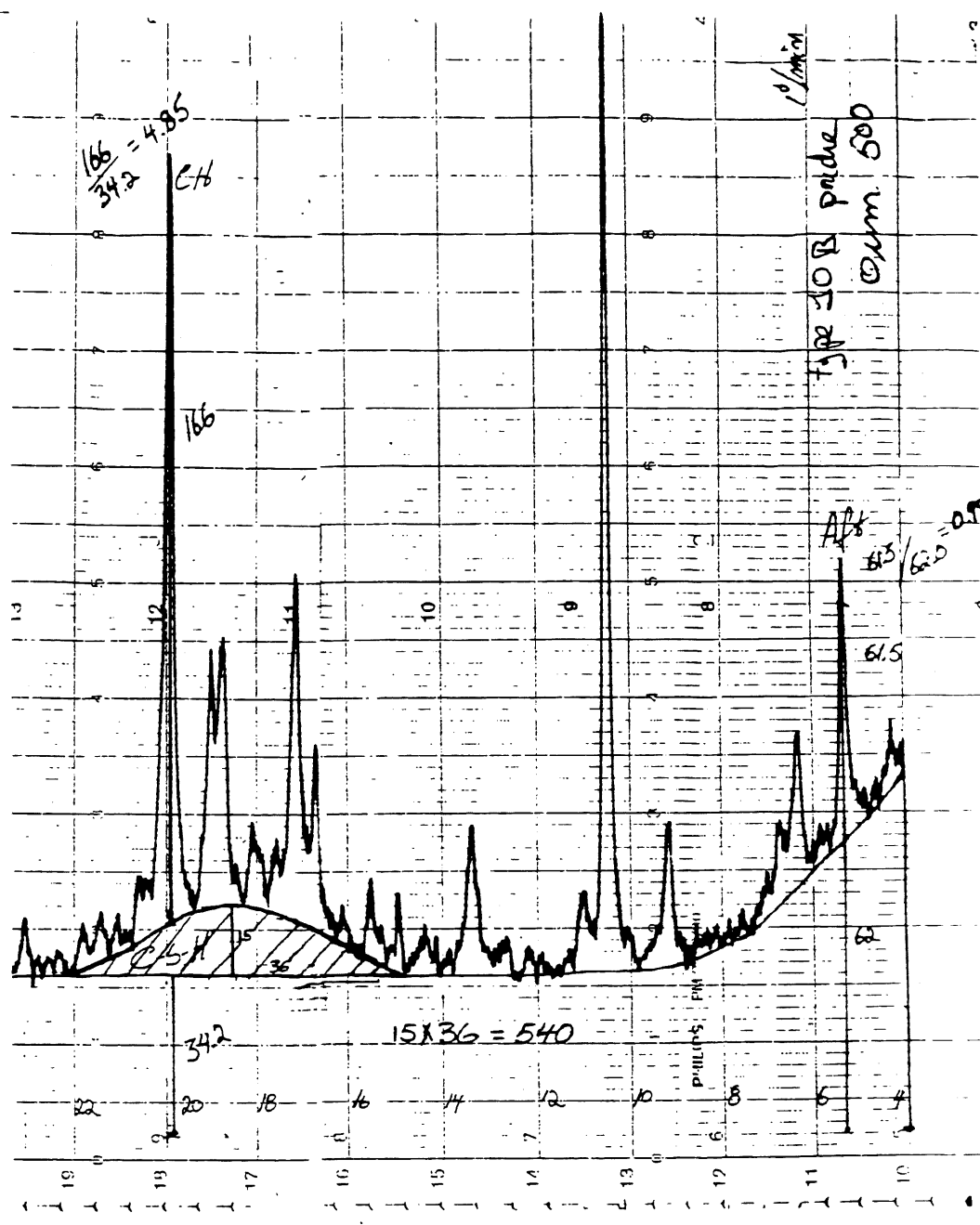


Figure B-1 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (0 à 9 μm)

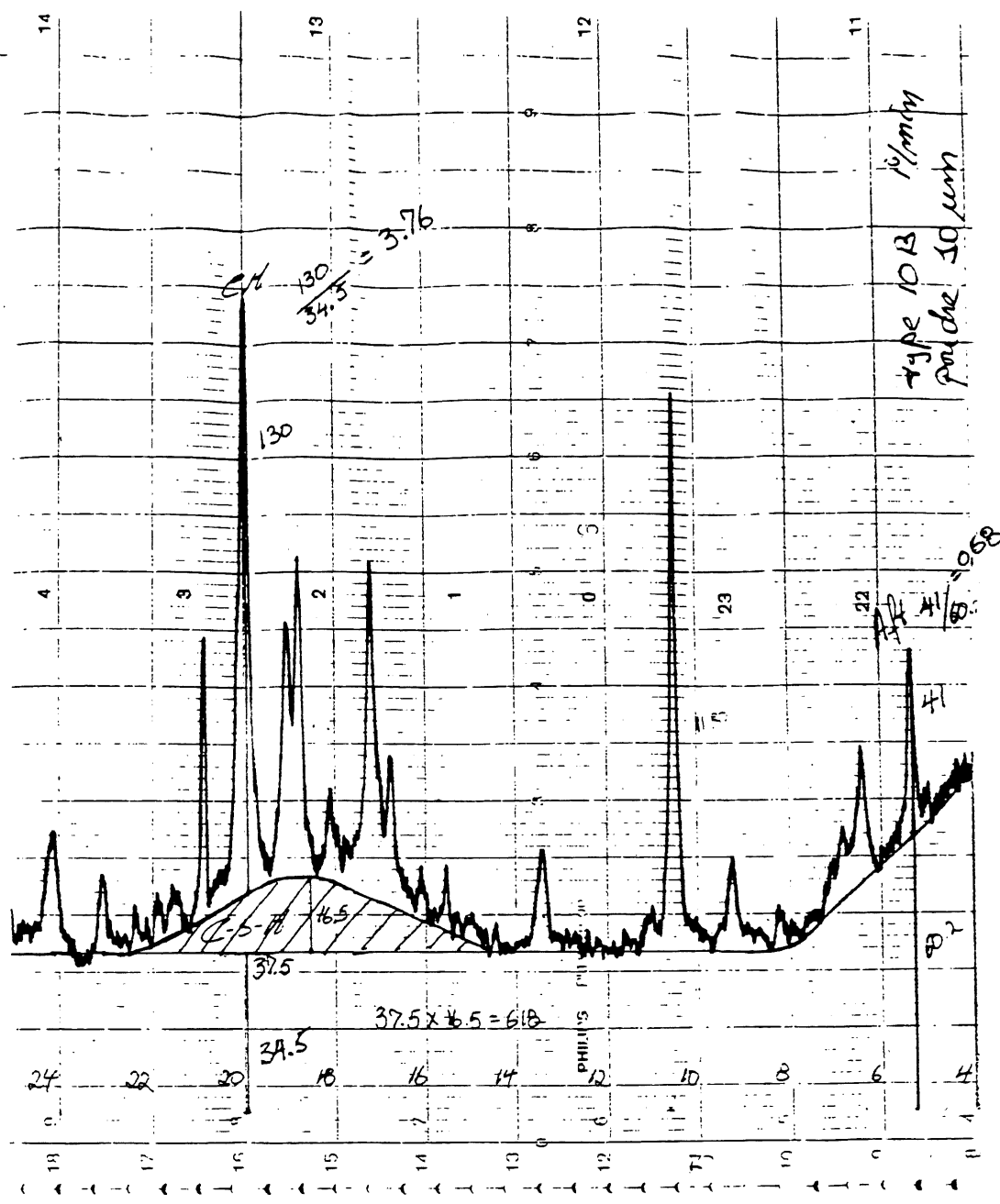


Figure B-2 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (9 à 18µm)

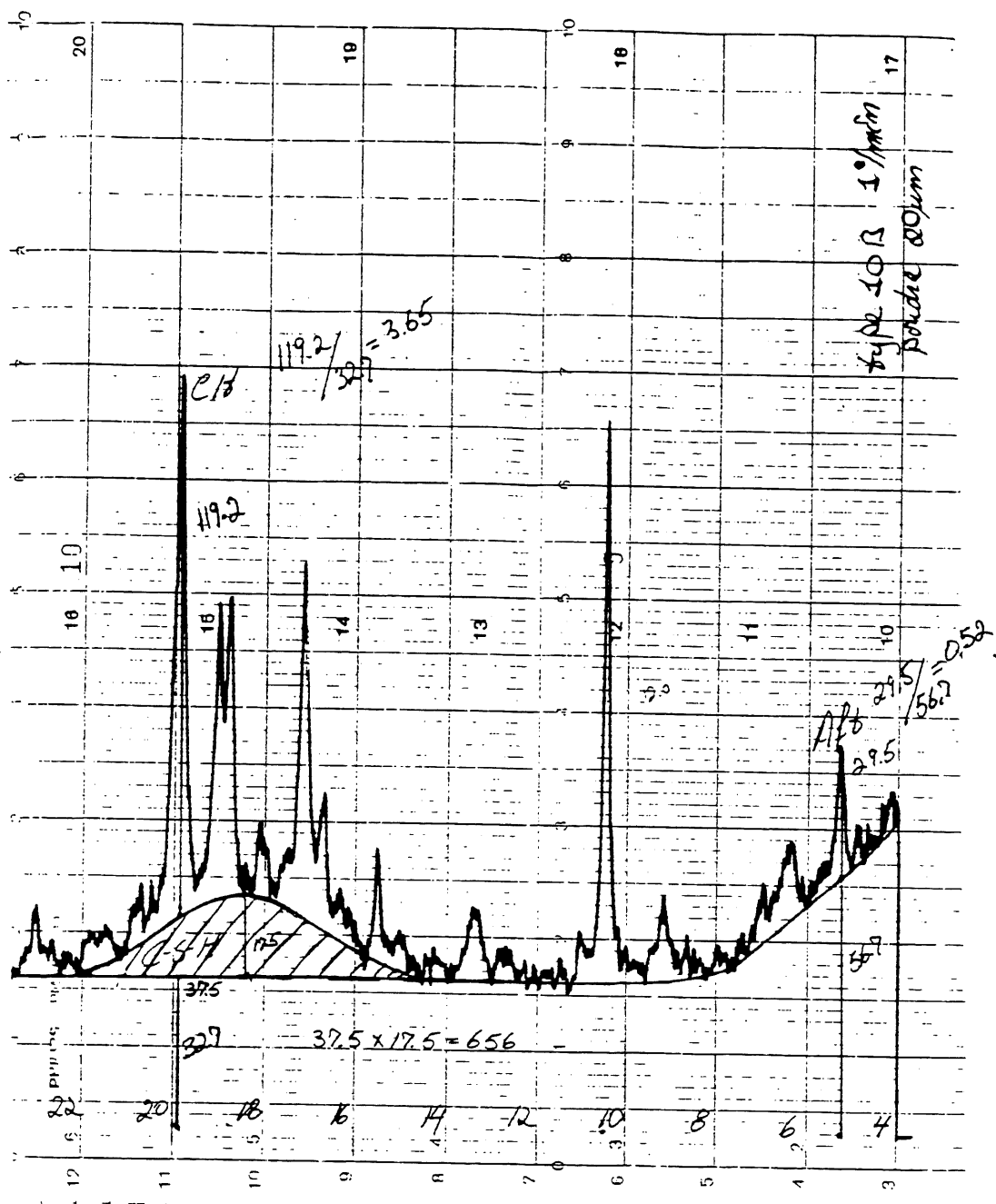


Figure B-3 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (18 à 27µm)

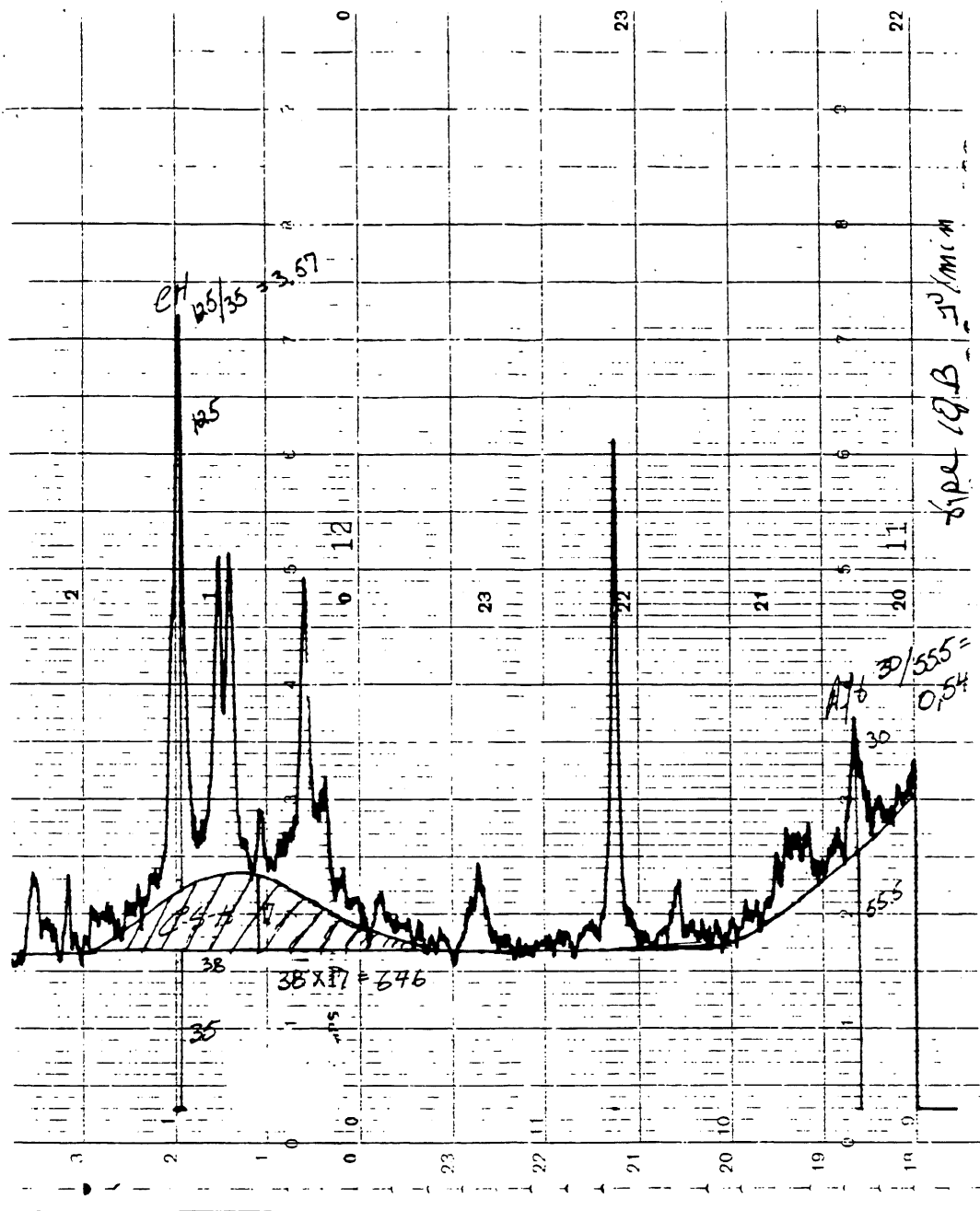


Figure B-4 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (27 à 36 μm)

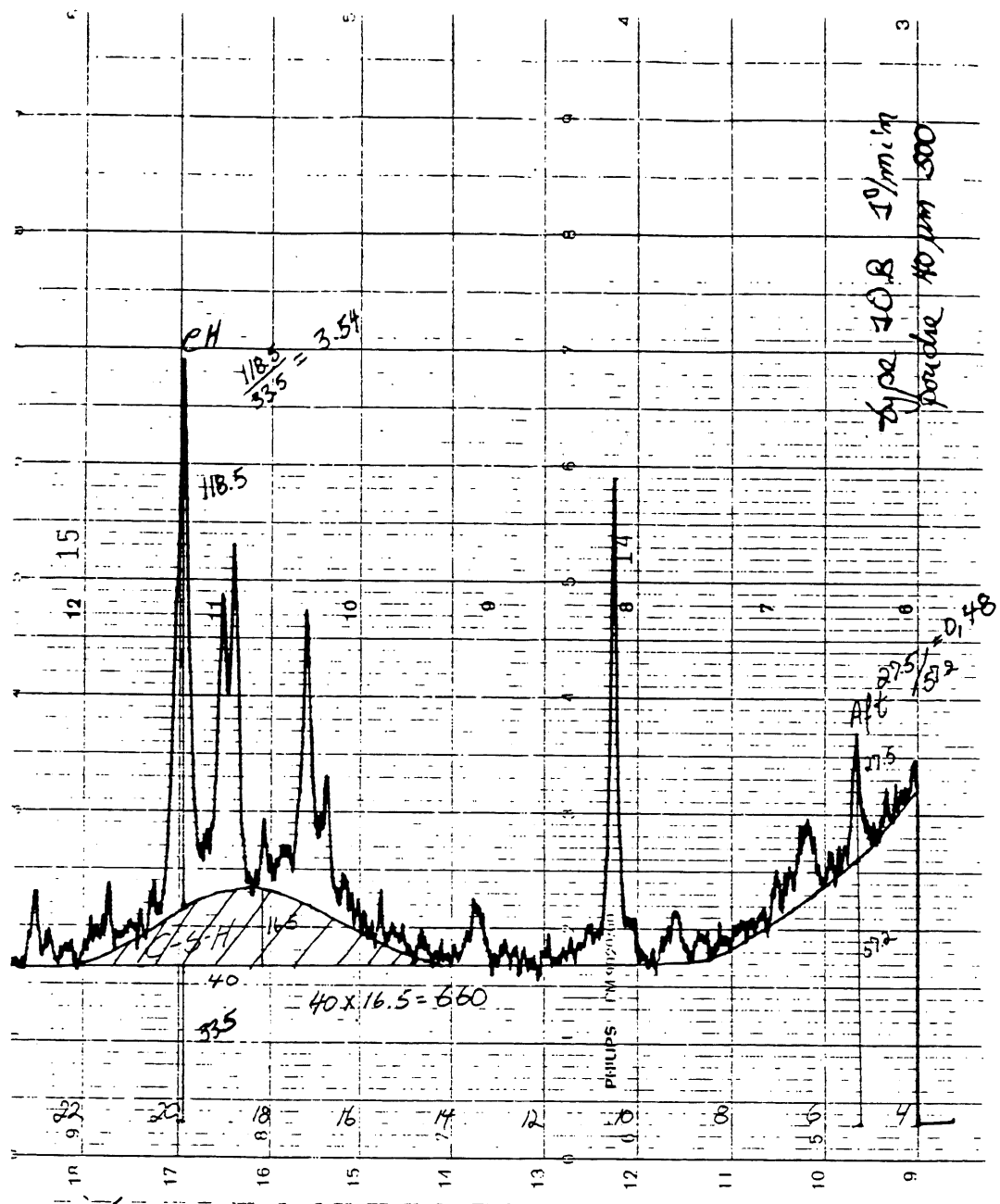


Figure B-5 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (36 à 45 μ m)

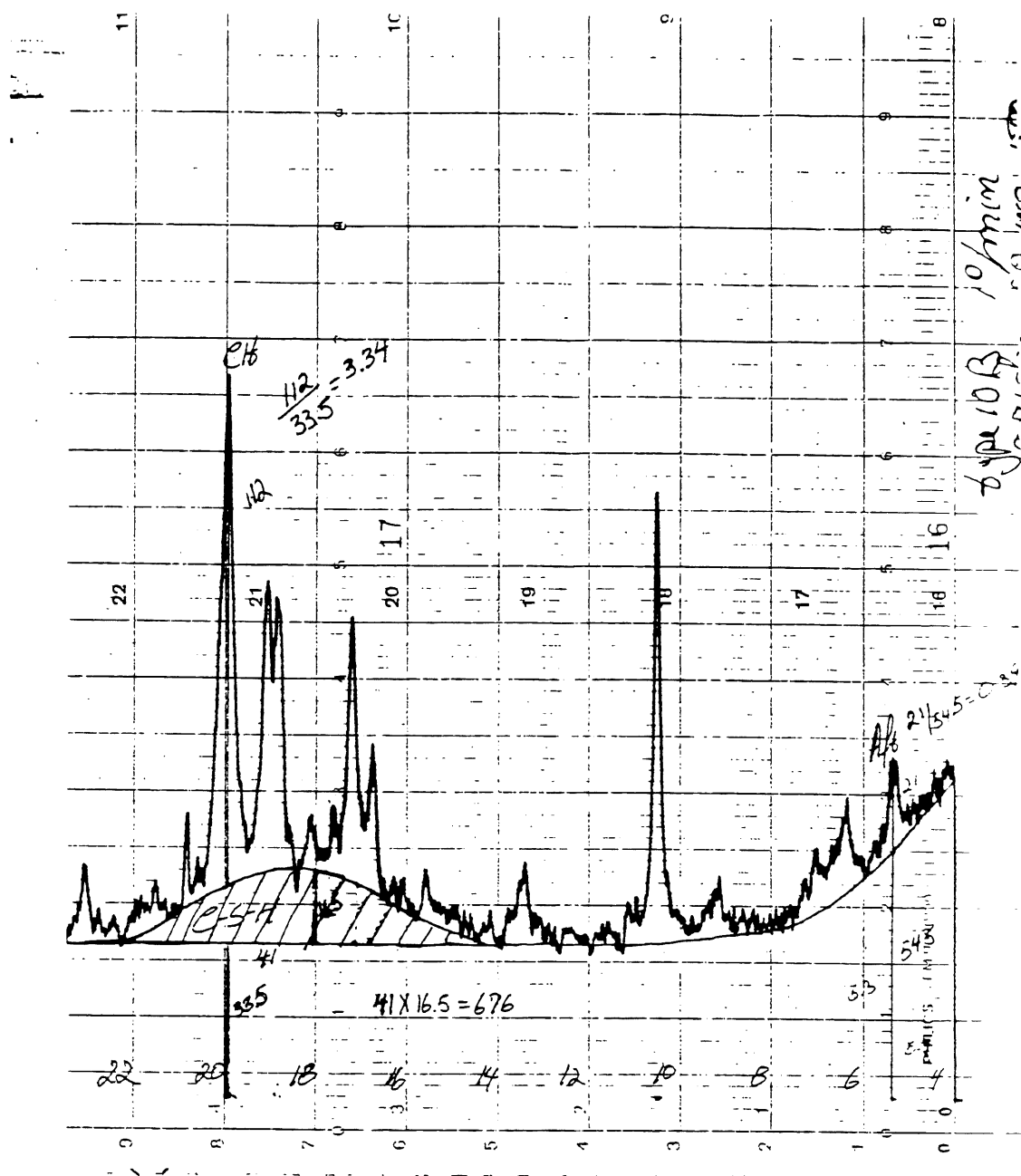


Figure B-6 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (45 à 54 μm)

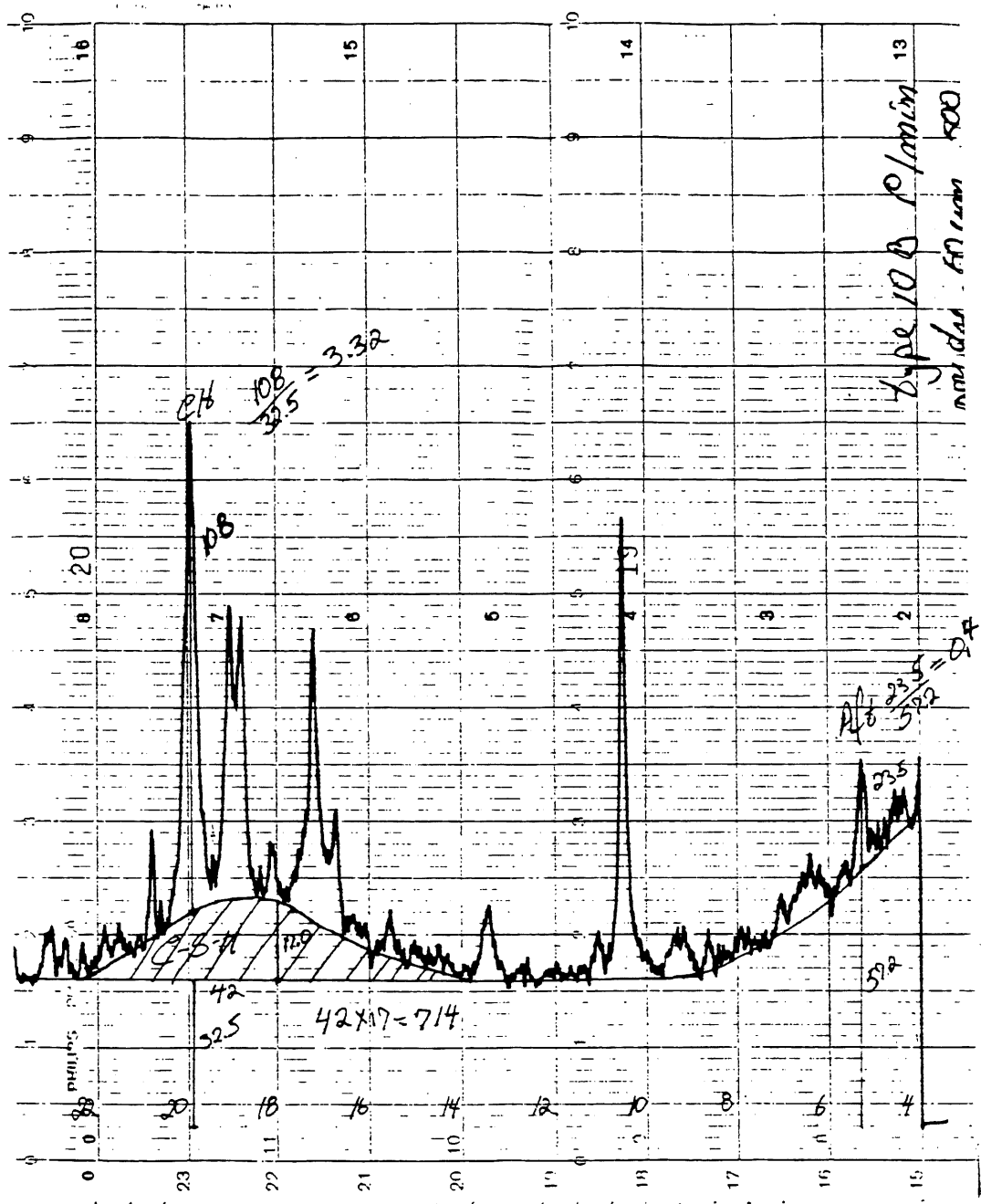


Figure B-7 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (54 à 63 μ m)

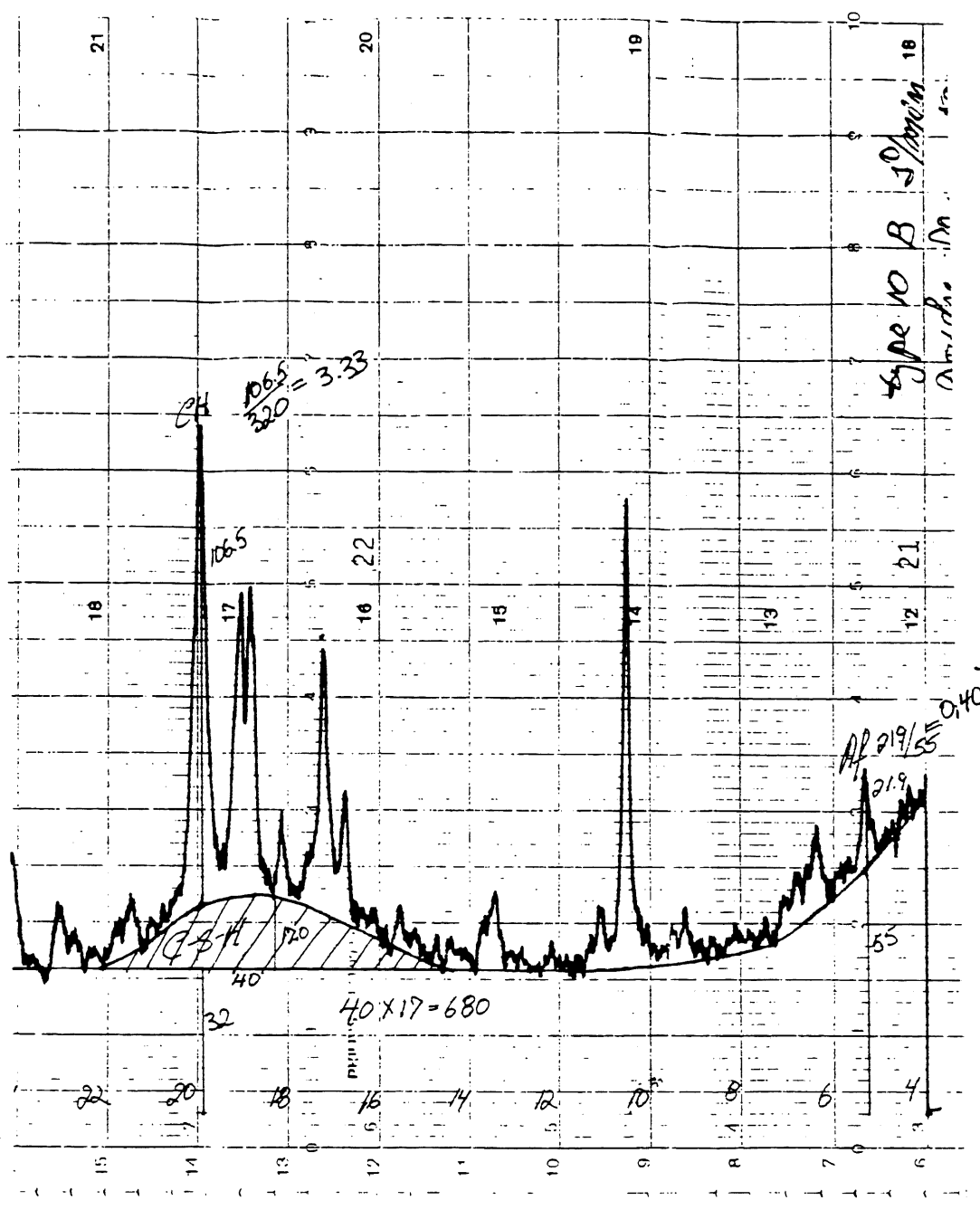


Figure B-8 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (63 à 72 μ m)

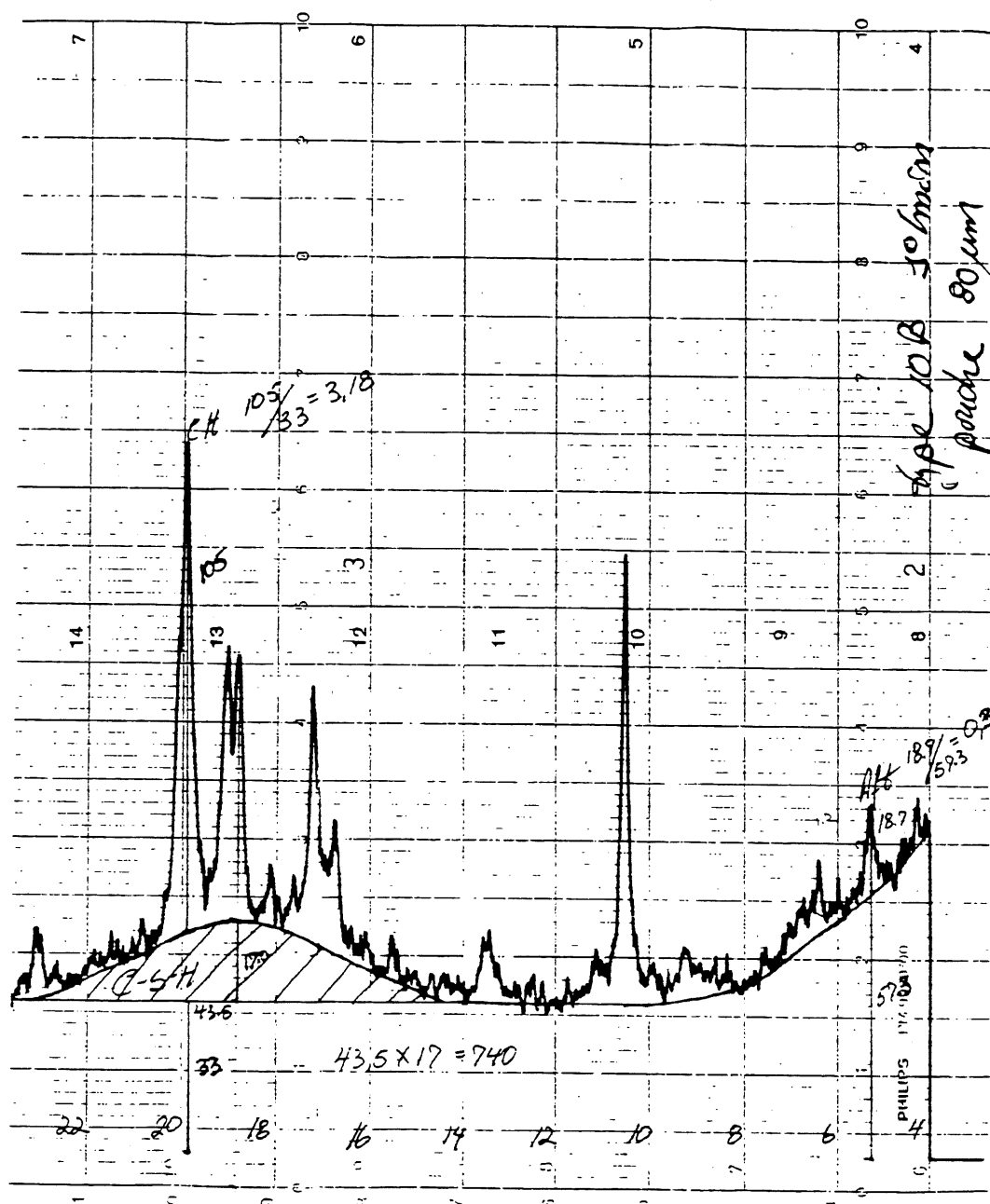


Figure B-9 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (72 à 81 μm)

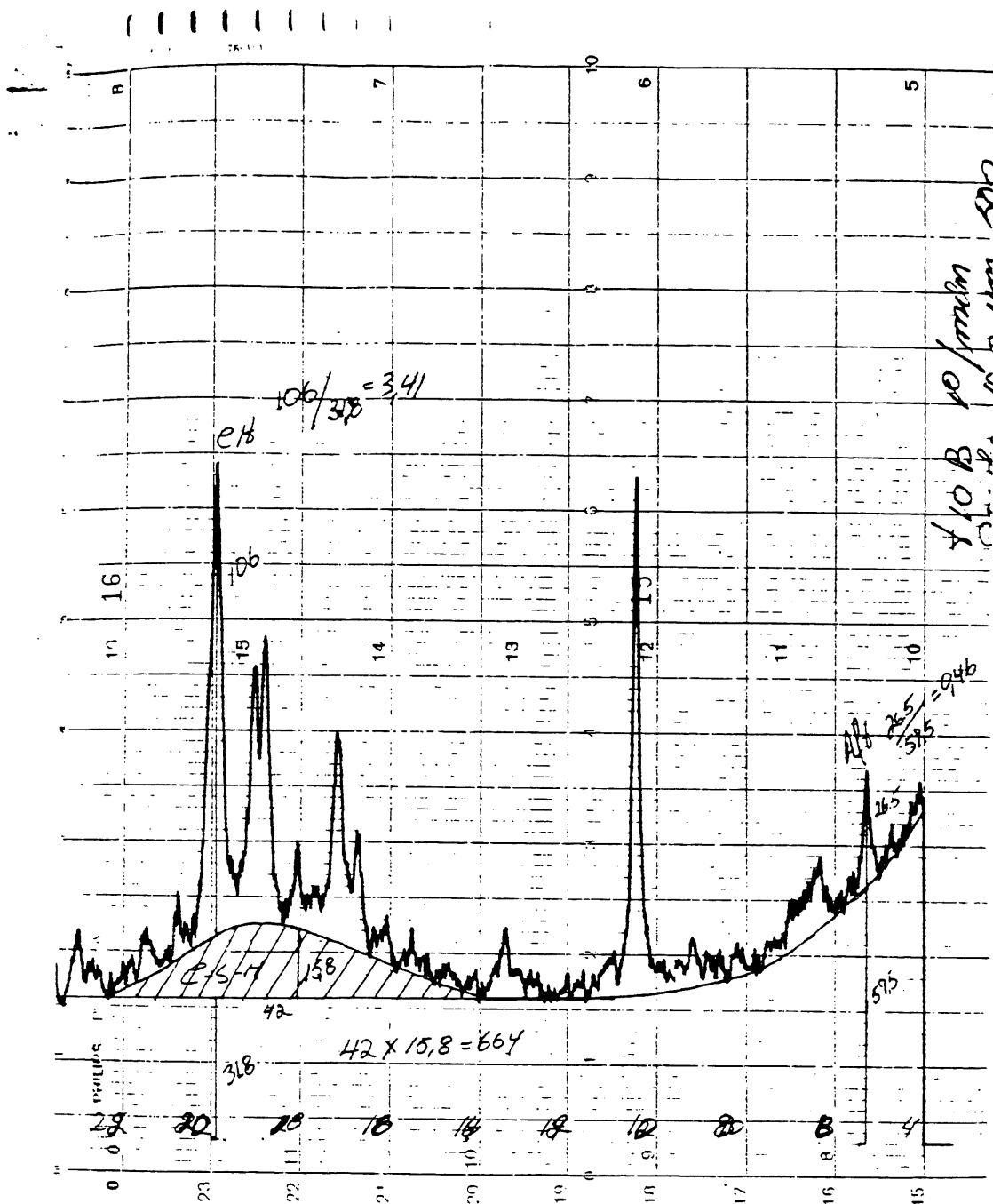


Figure B-12 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (99 à 108 μ m)

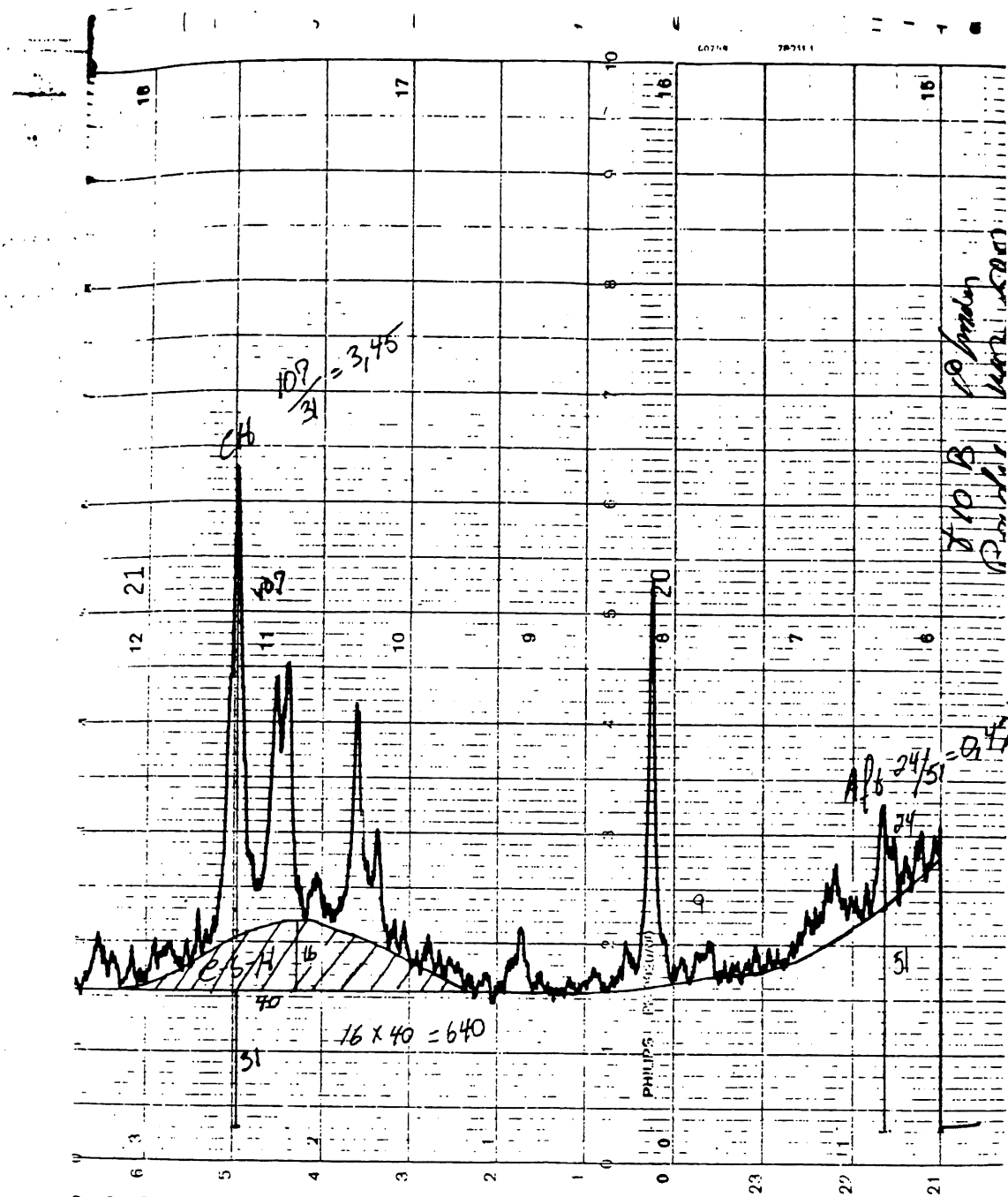


Figure B-14 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (117 à 126 μ m)

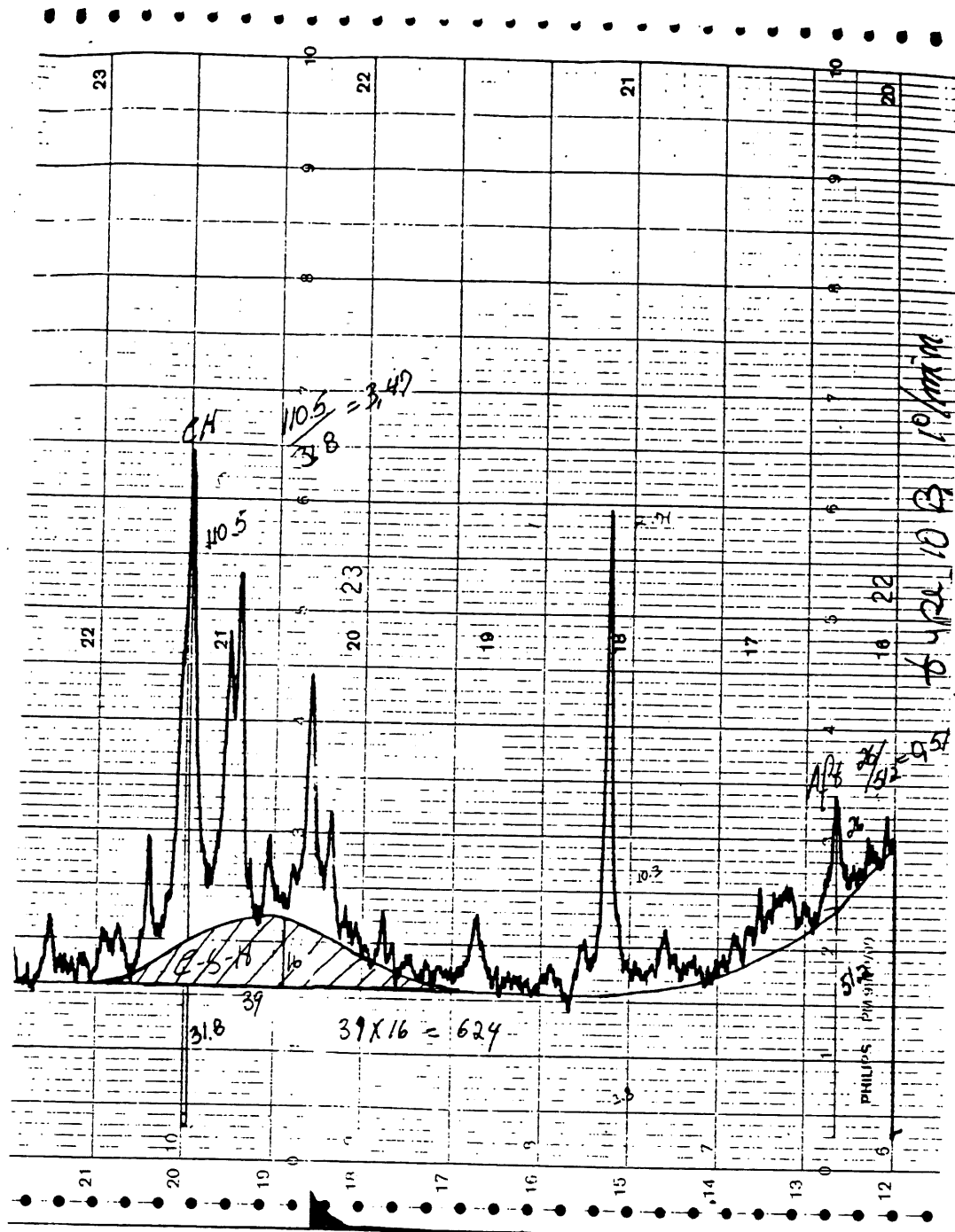
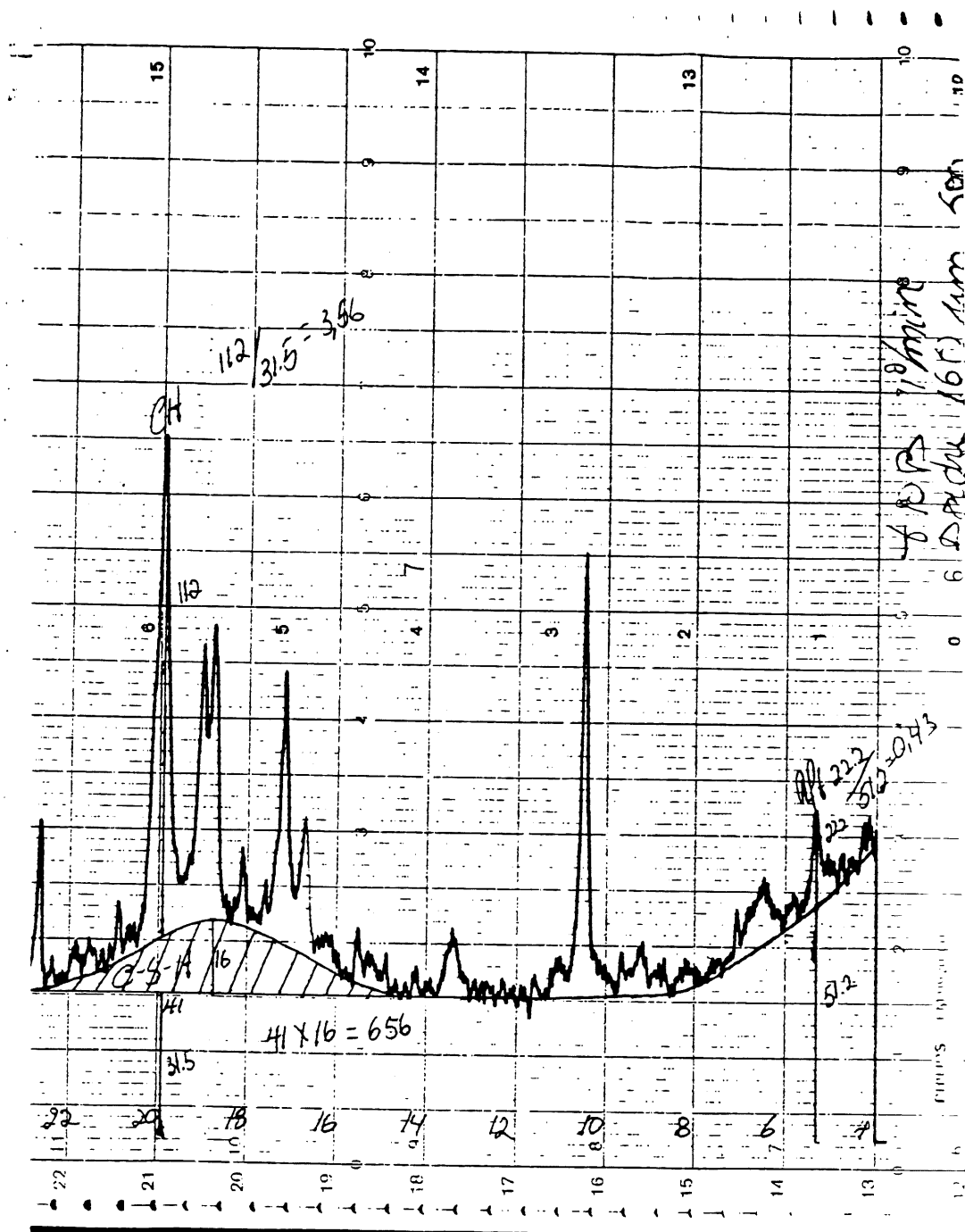
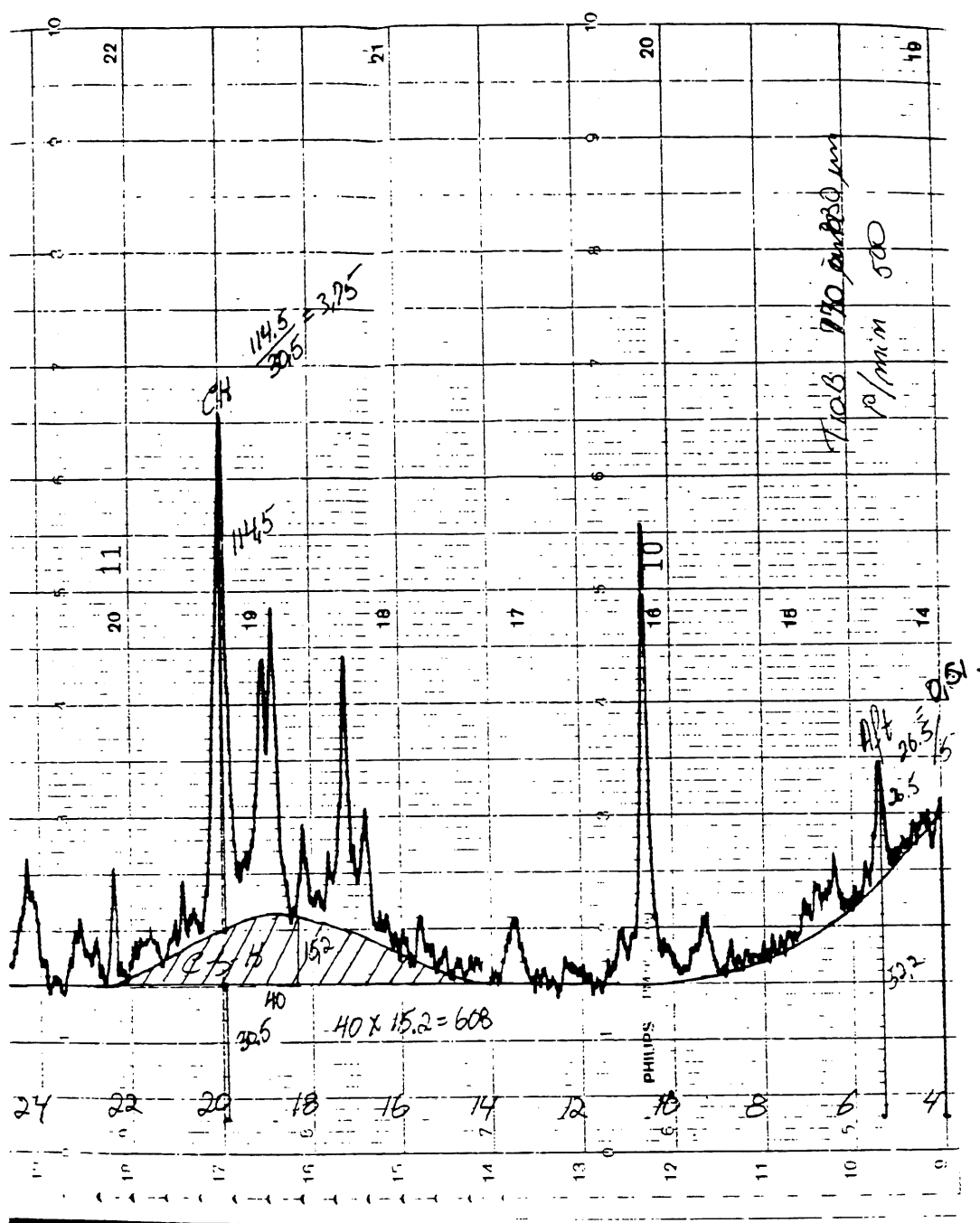


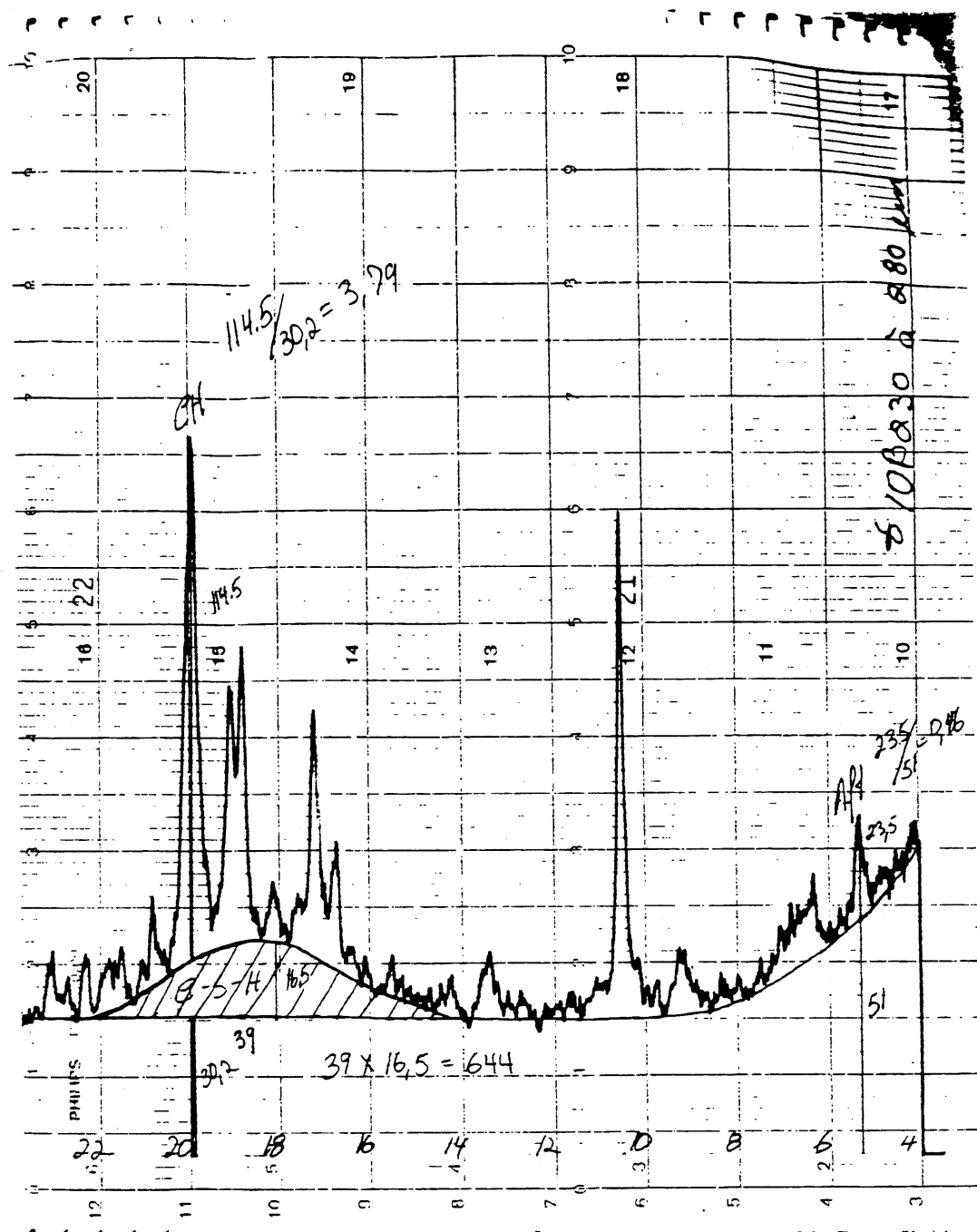
Figure B-15 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (126 à 135 μ m)



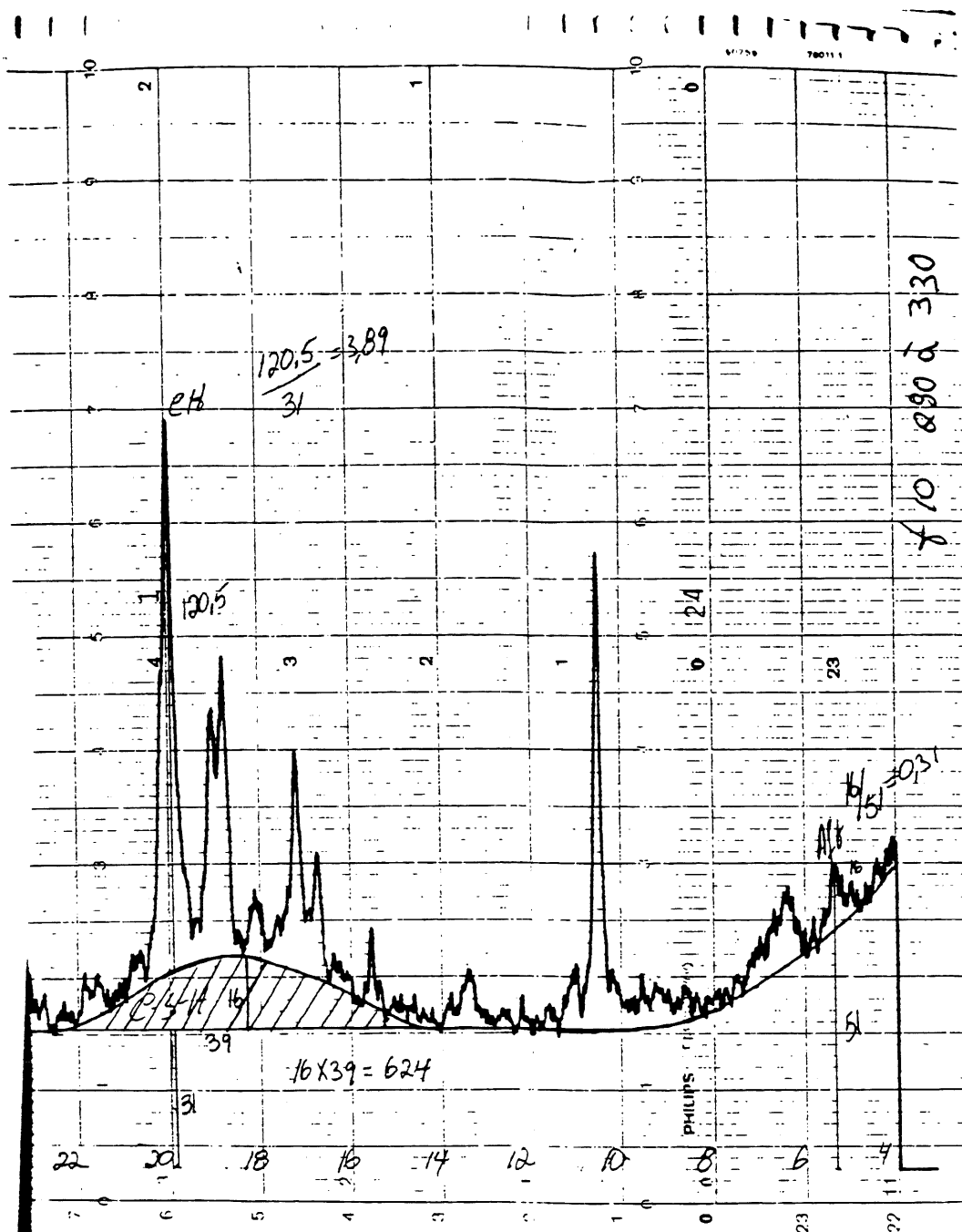
FigureB-16 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (135 à 144 μ m)



FigureB-17 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (144 à 162 μ m)



FigureB-19 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (207 à 252 μ m)



FigureB-20 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (252 à 297 μ m)

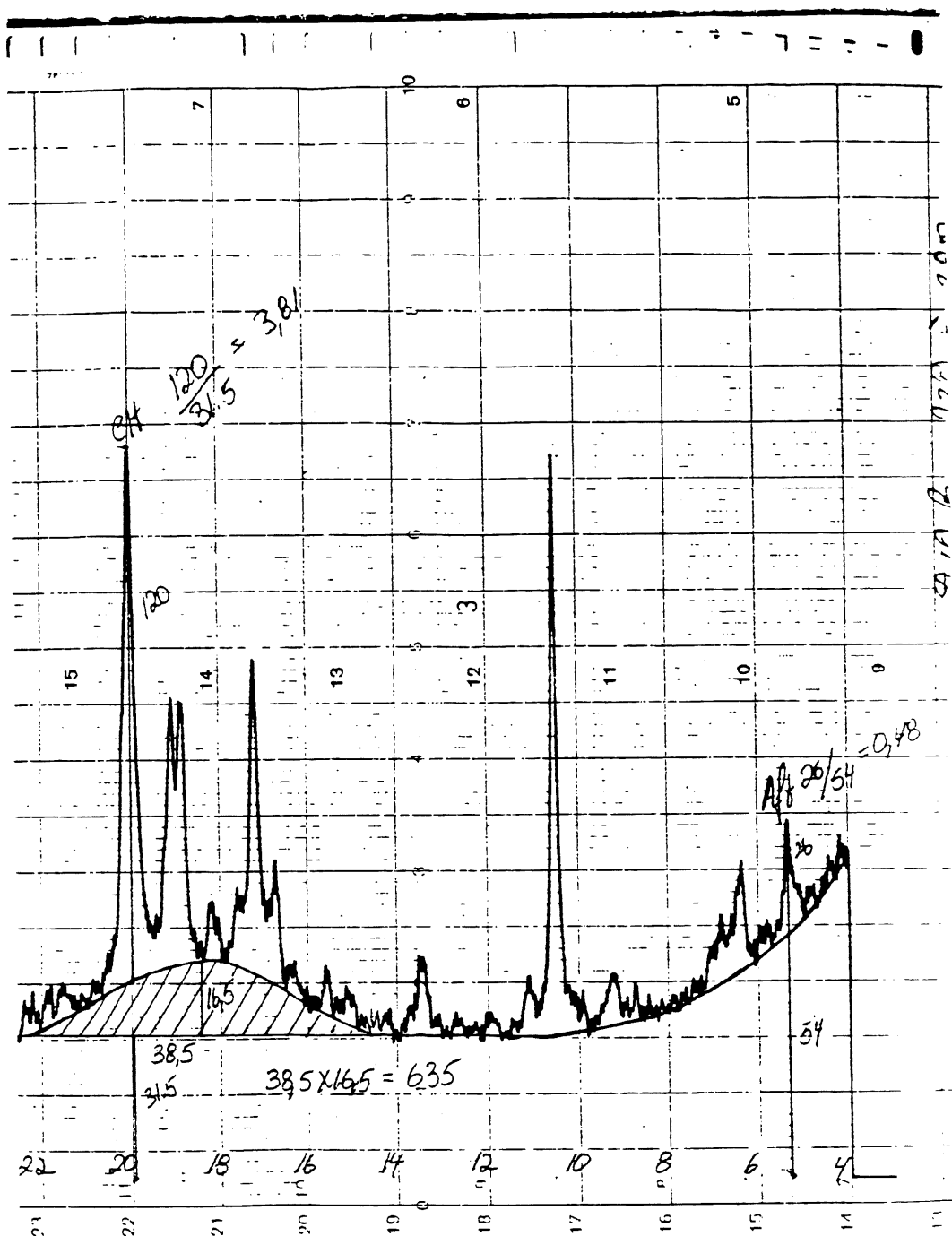
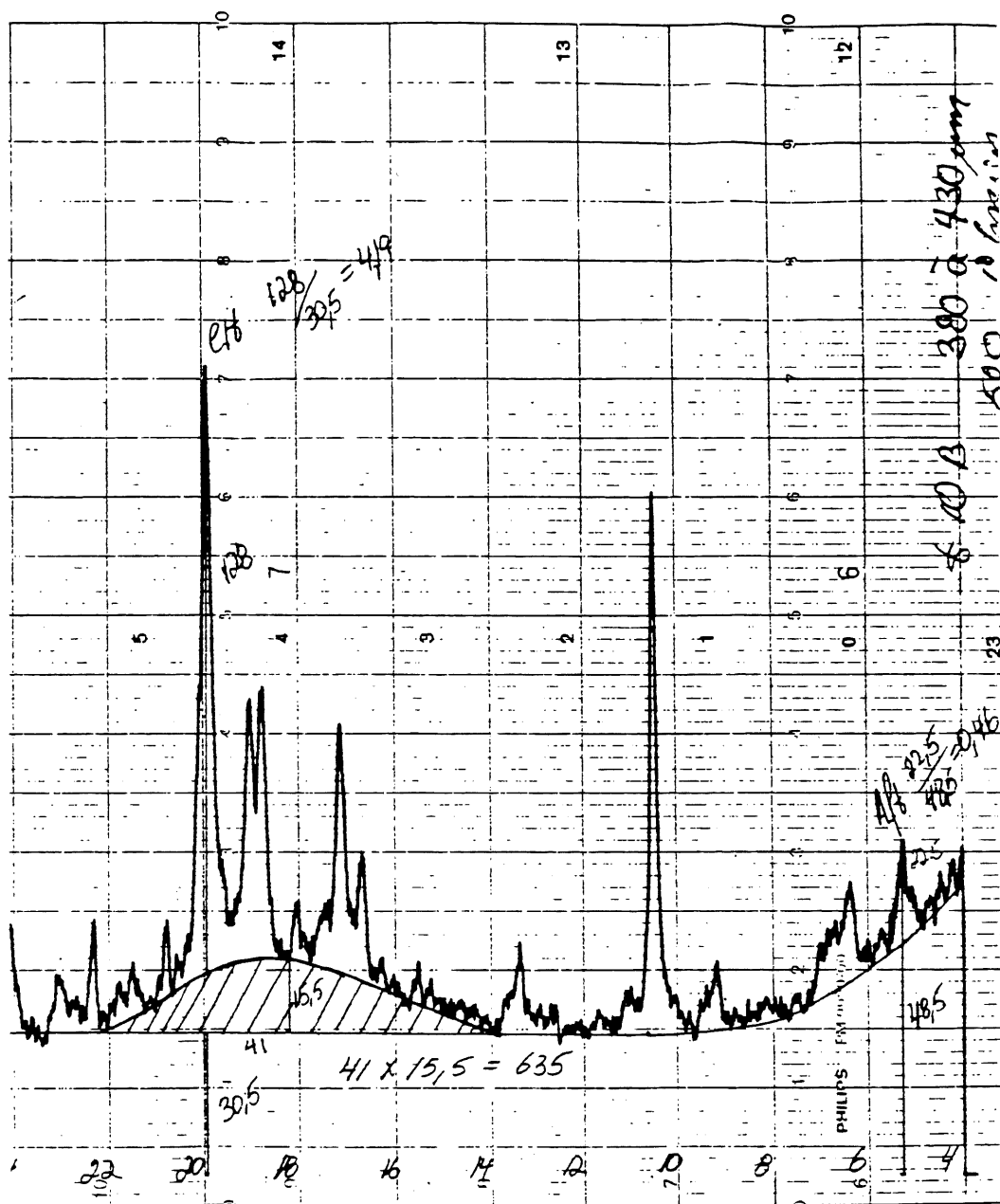


Figure B-21 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (297 à 342 μm)



FigureB-22 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (342 à 392 μ m)

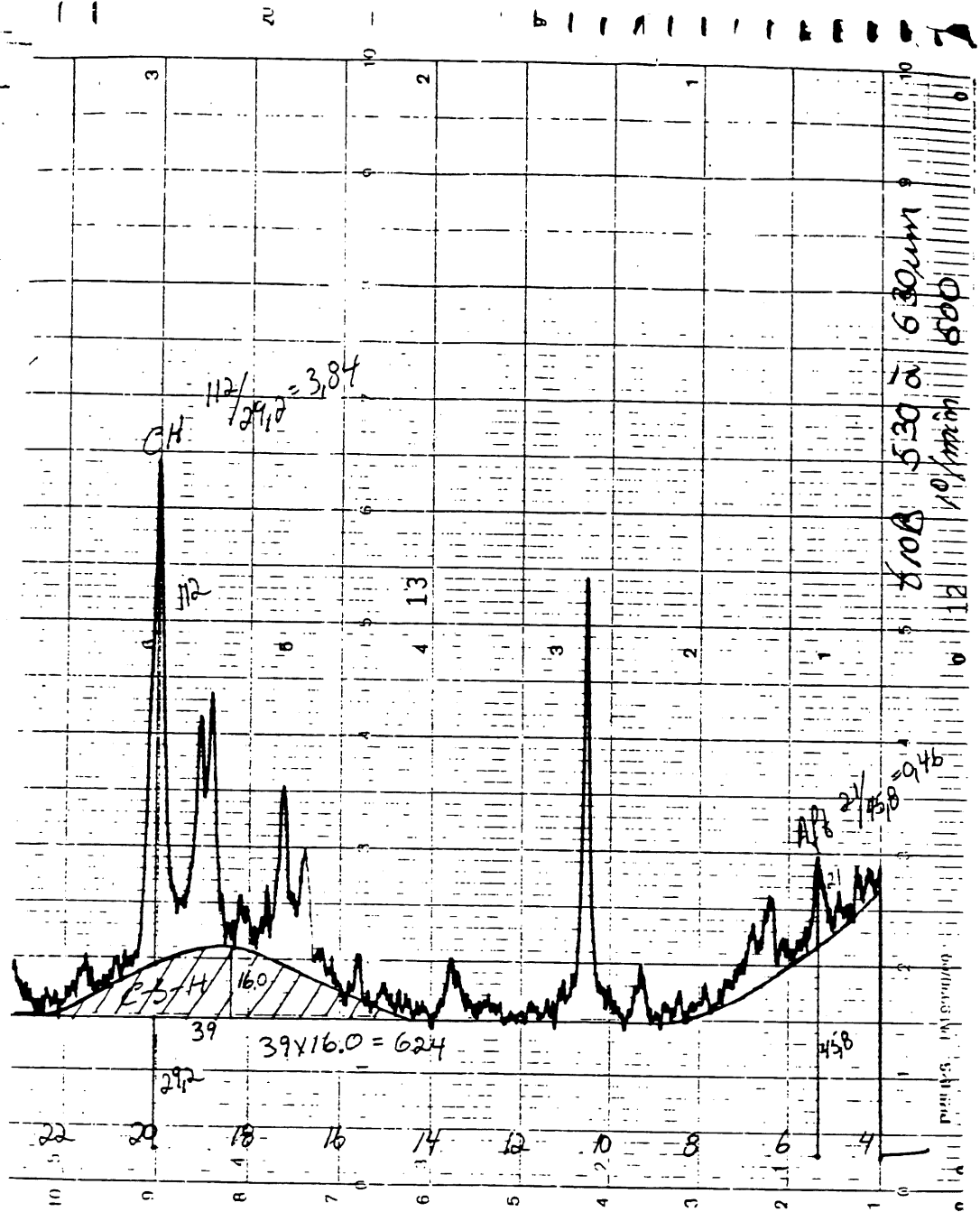


Figure B-24 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (482 à 572 μm)

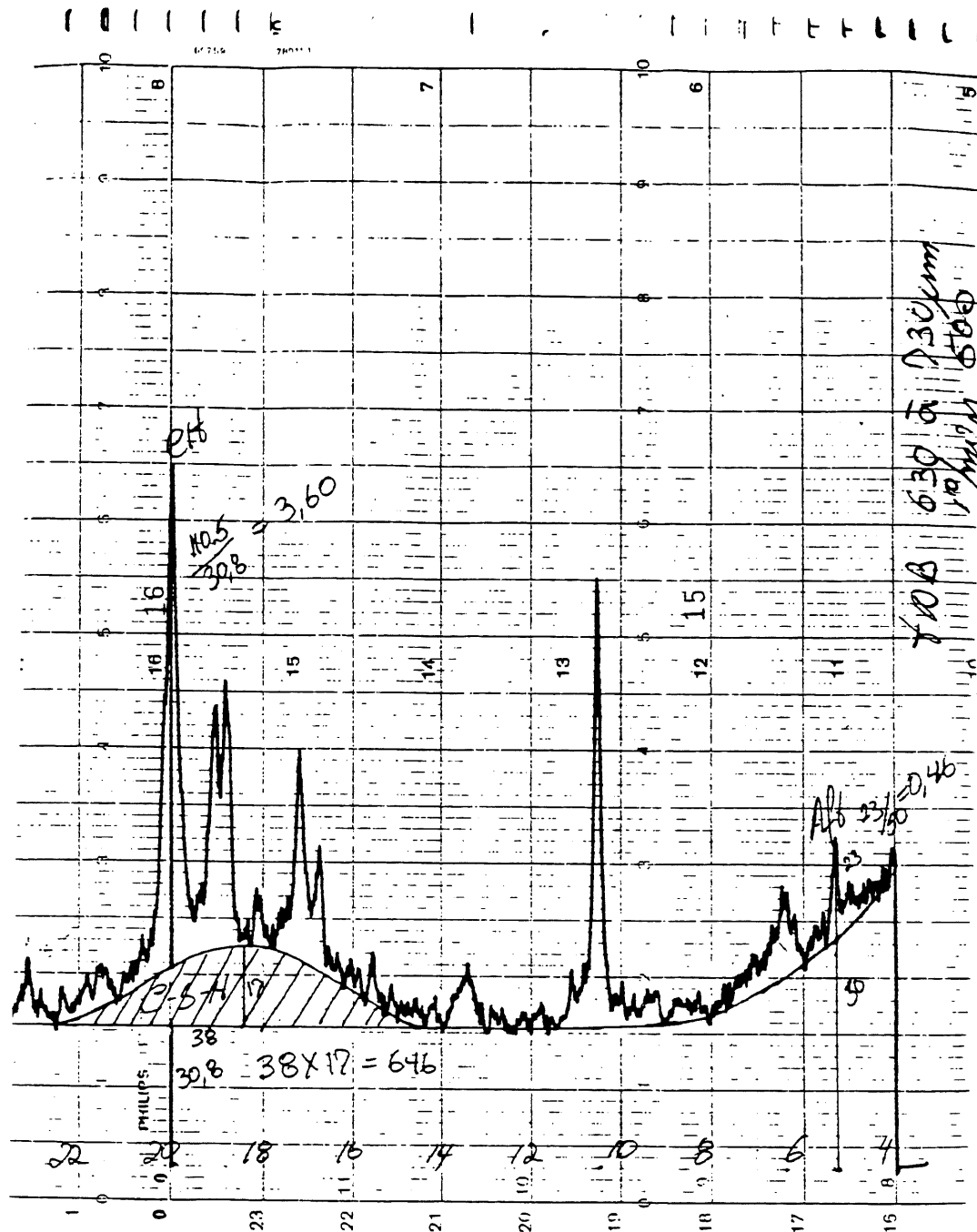


Figure B-25 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (572 à 662μm)

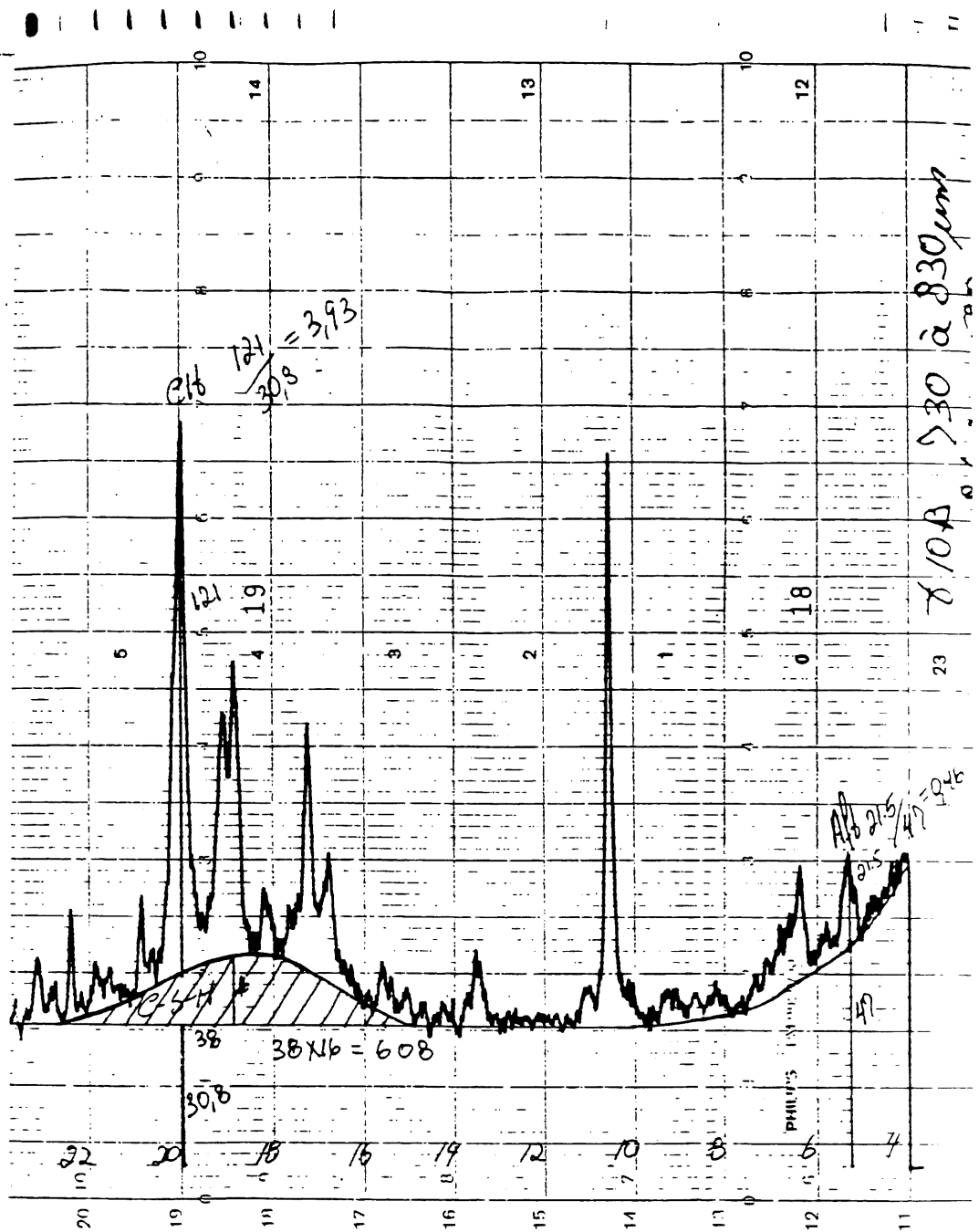


Figure B-26 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (662 à 752 μm)

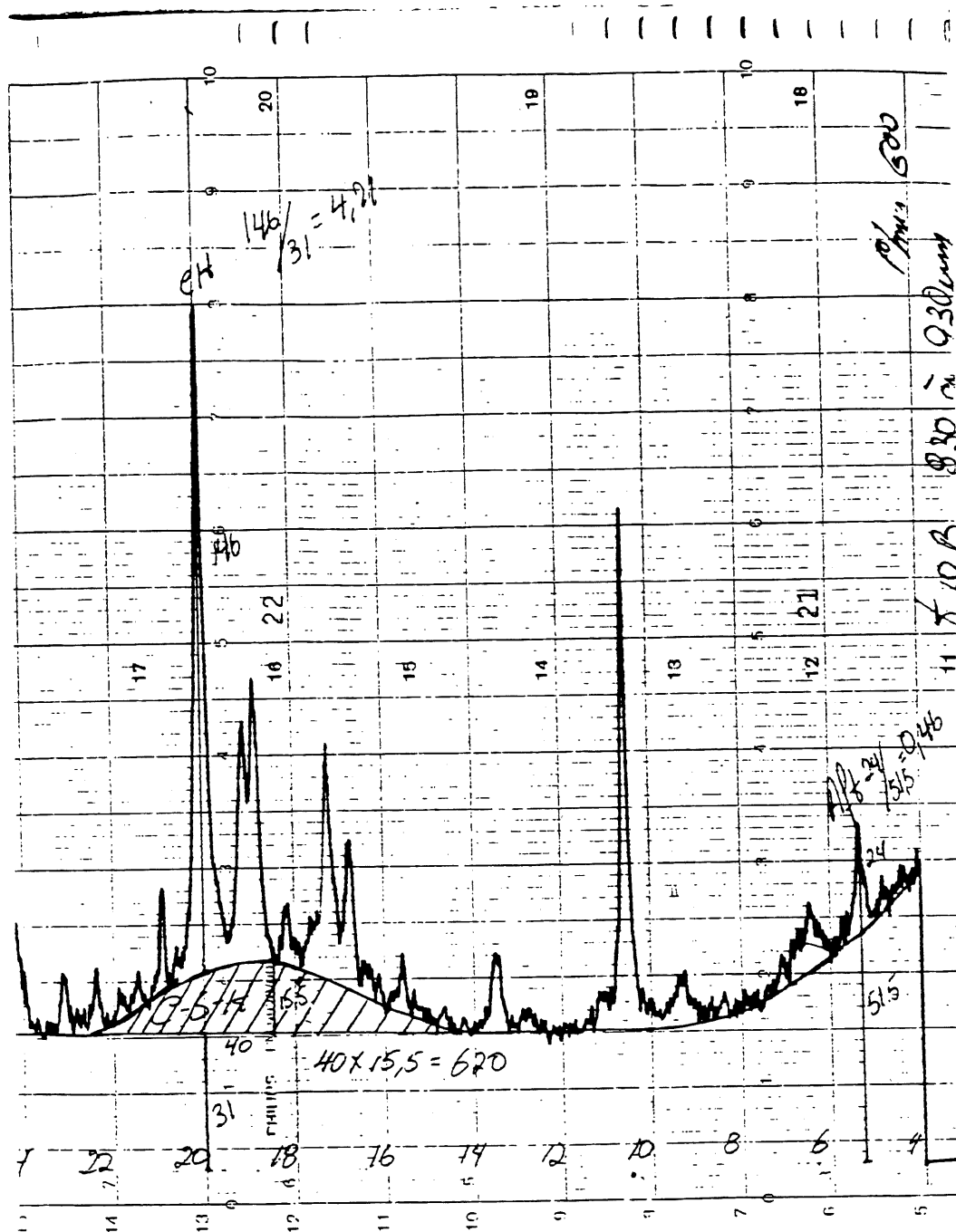


Figure B-27 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (752 à 842 μm)

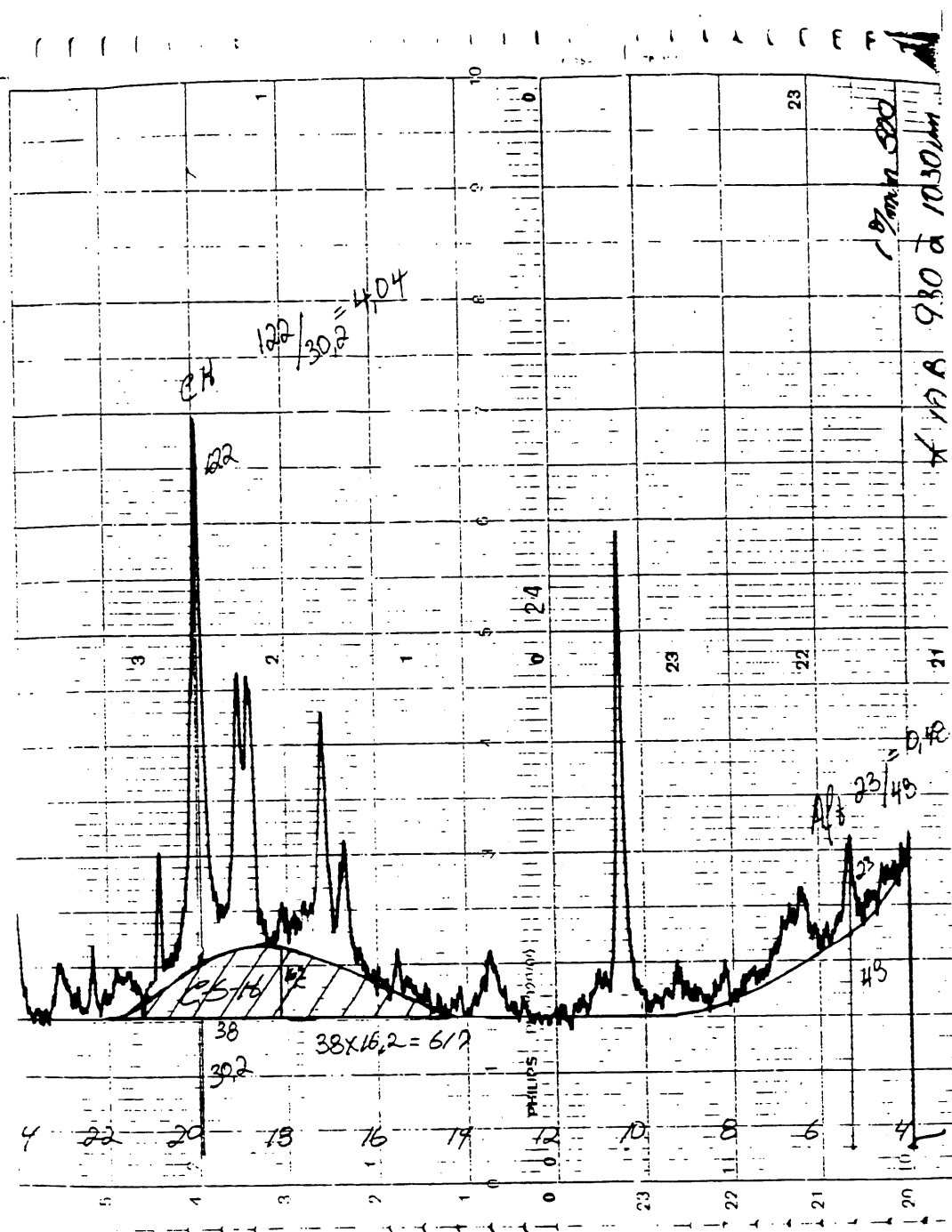


Figure B-28 Spectre de DRX-poudre (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours) (842 à 932 μ m)

ANNEXE C

**Diagrammes ATG-DTG; -50 à 1150° C et 300 à 900° C
(Ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7jours)**

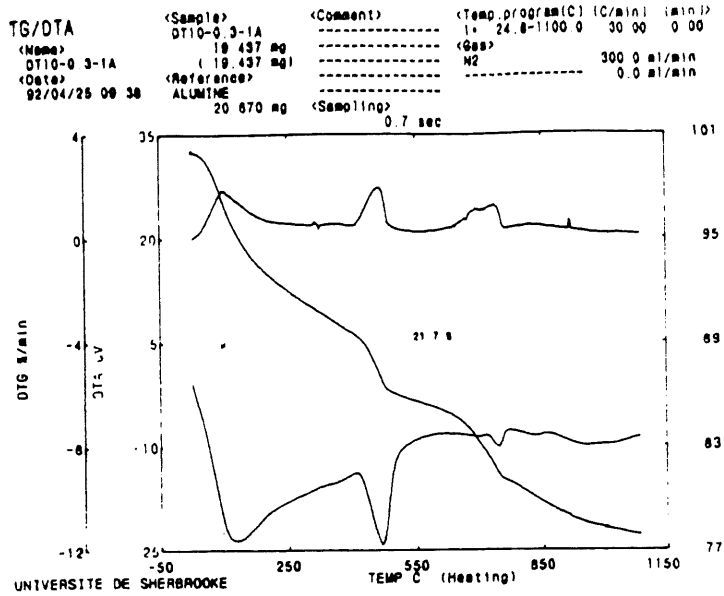
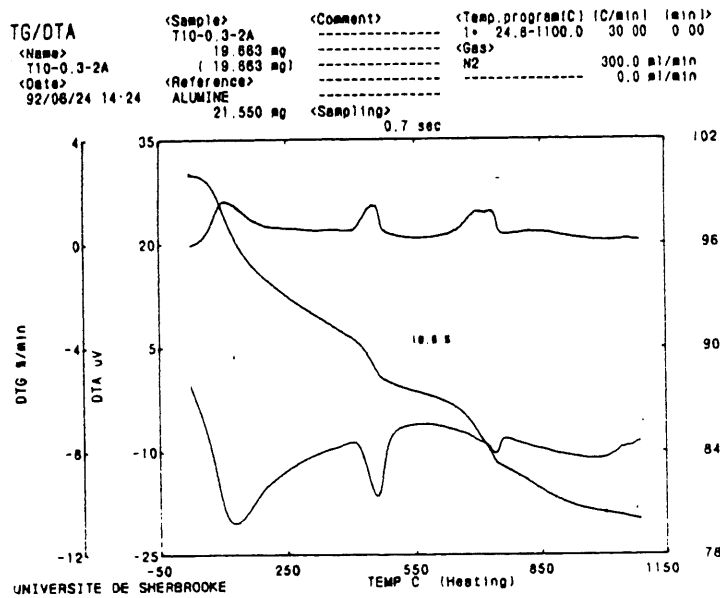
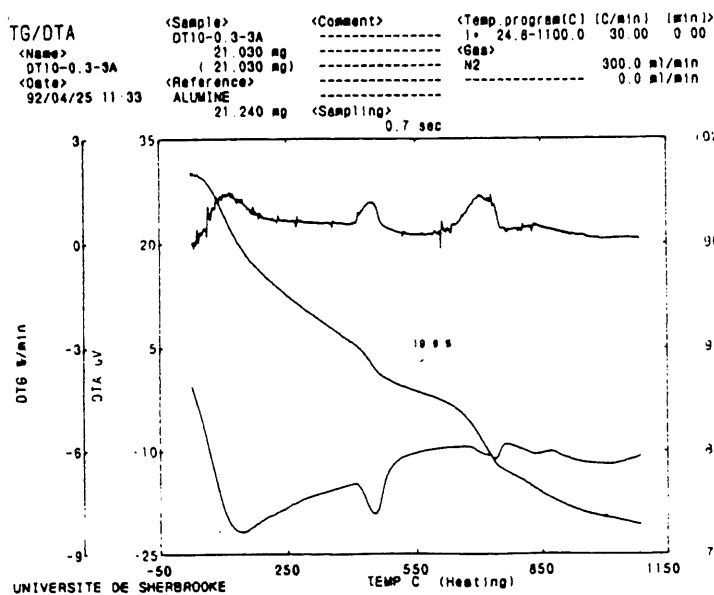
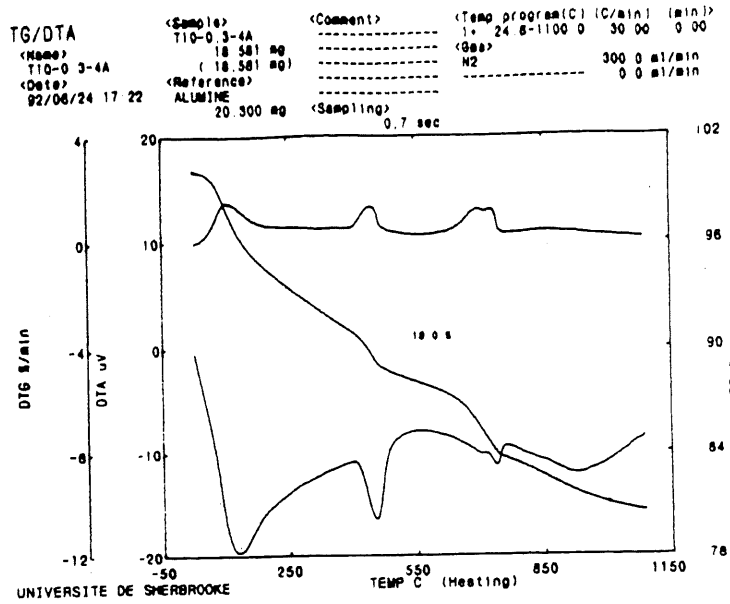
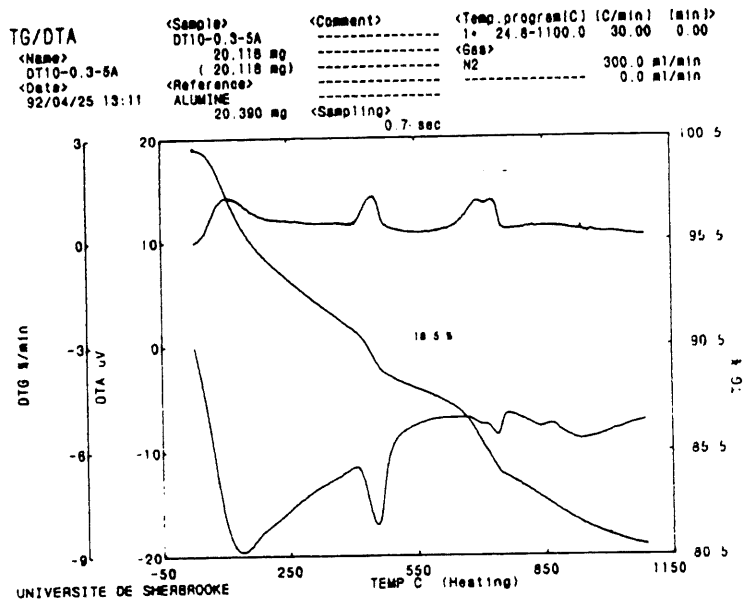
a) 0 à 11 μm b) 11 à 22 μm c) 22 à 33 μm

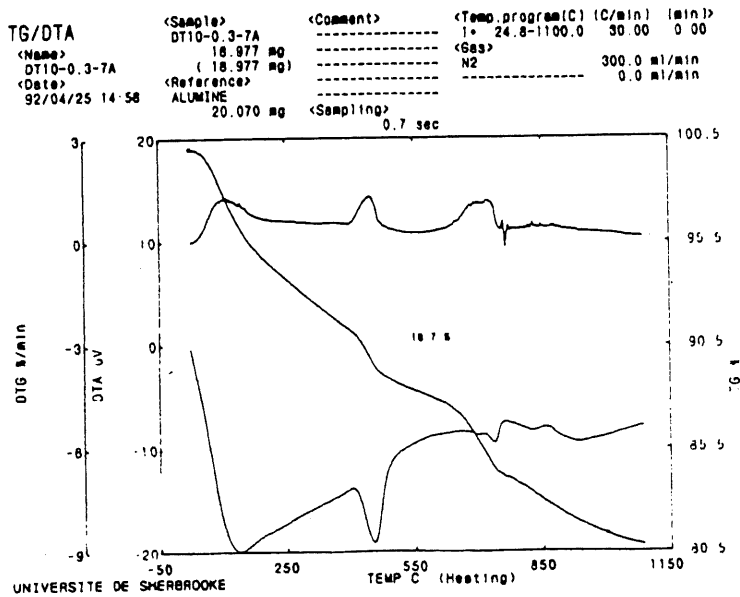
Figure C-1 - Diagrammes ATG-DTG; -50 à 1150° C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)



a) 33 à 44 μm



b) 44 à 55 μm



c) 66 à 77 μm

Figure C-2 - Diagrammes ATG-DTG; -50 à 1150° C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

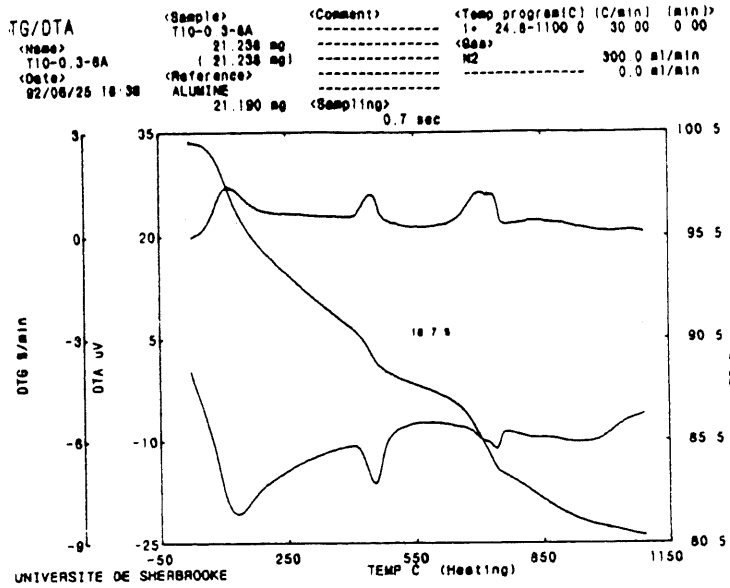
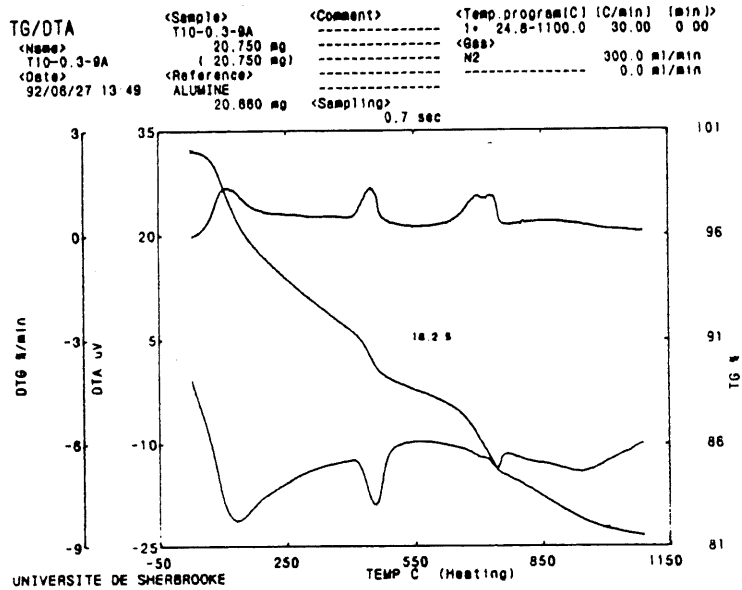
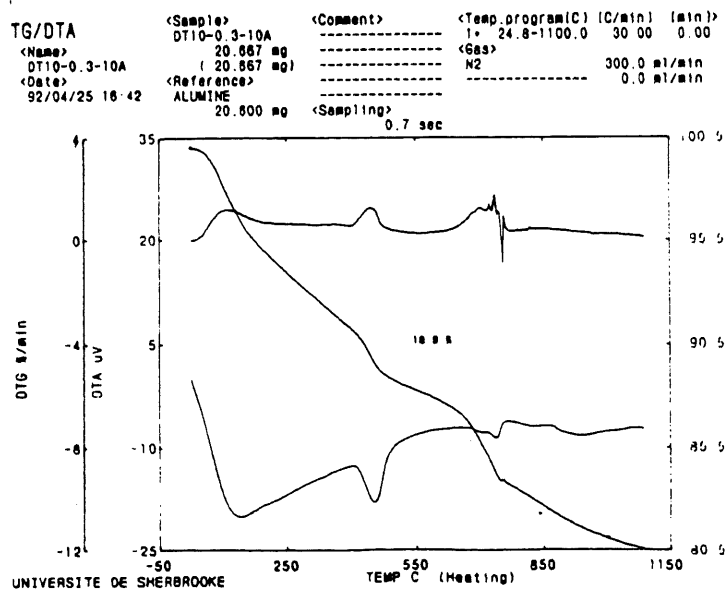
a) 77 à 88 μm b) 88 à 99 μm c) 99 à 110 μm

Figure C-3 - Diagrammes ATG-DTG; -50 à 1150°C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

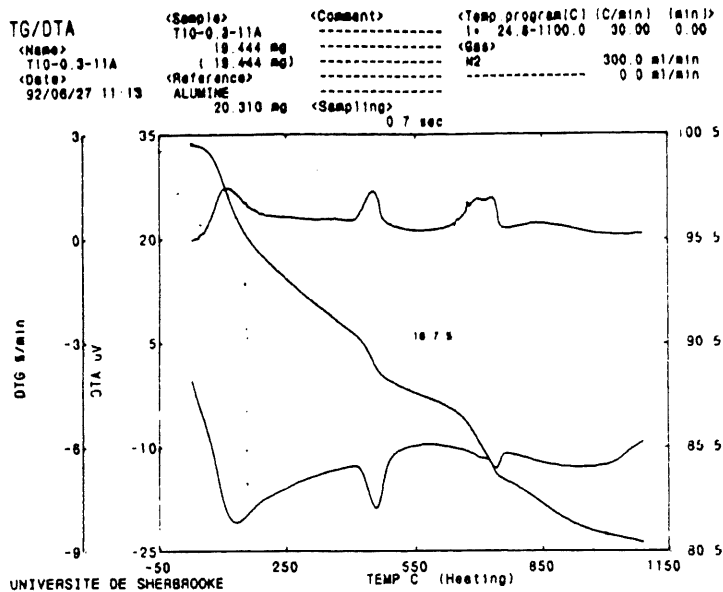
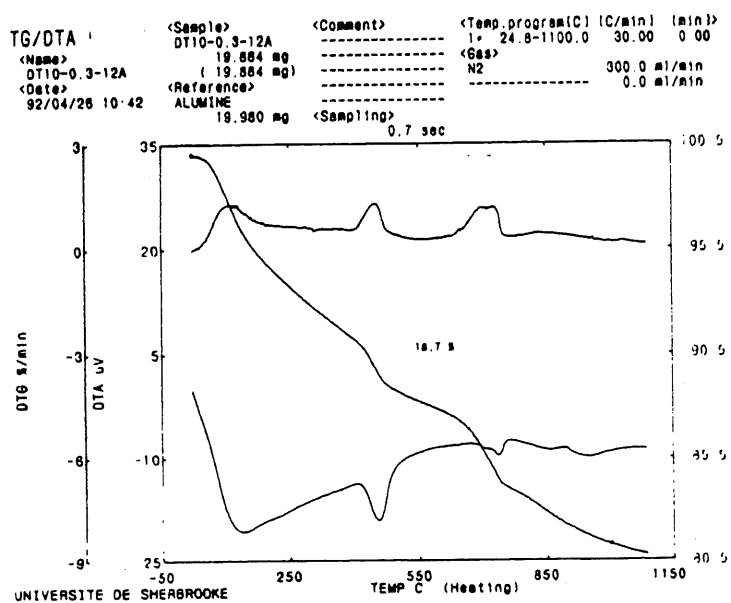
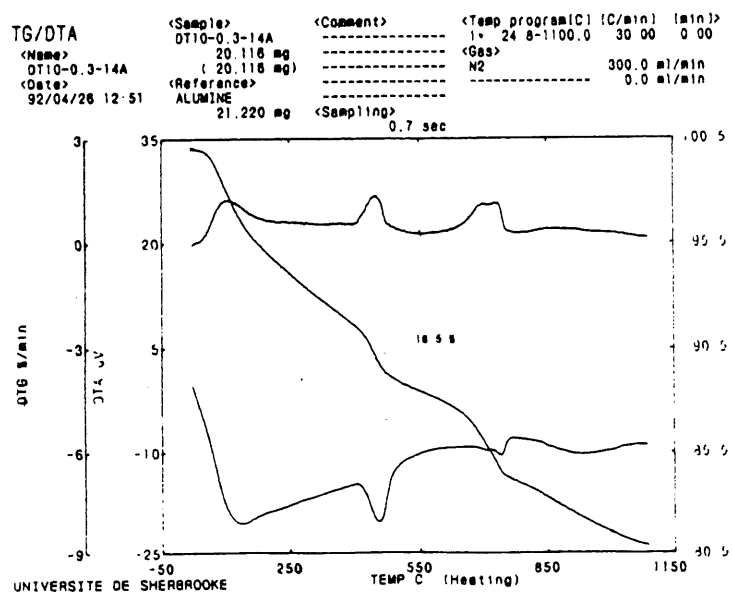
a) 110 à 121 μm b) 121 à 132 μm c) 144 à 155 μm

Figure C-4 - Diagrammes ATG-DTG; -50 à 1150°C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

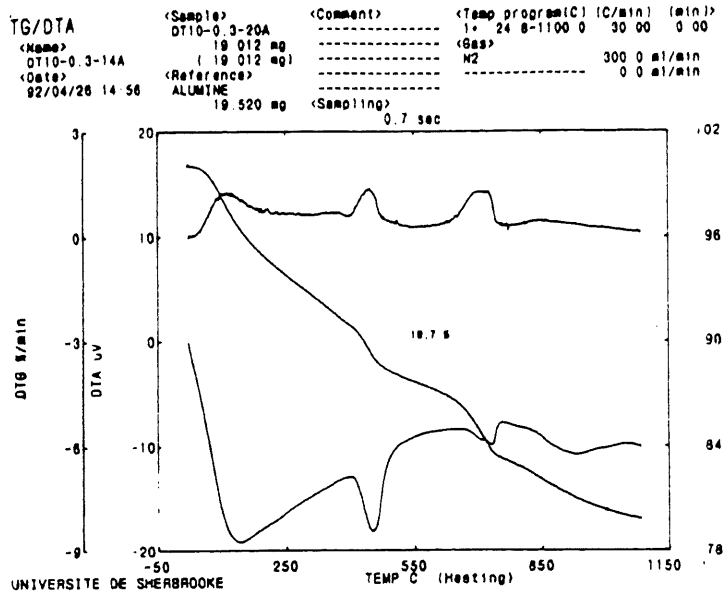
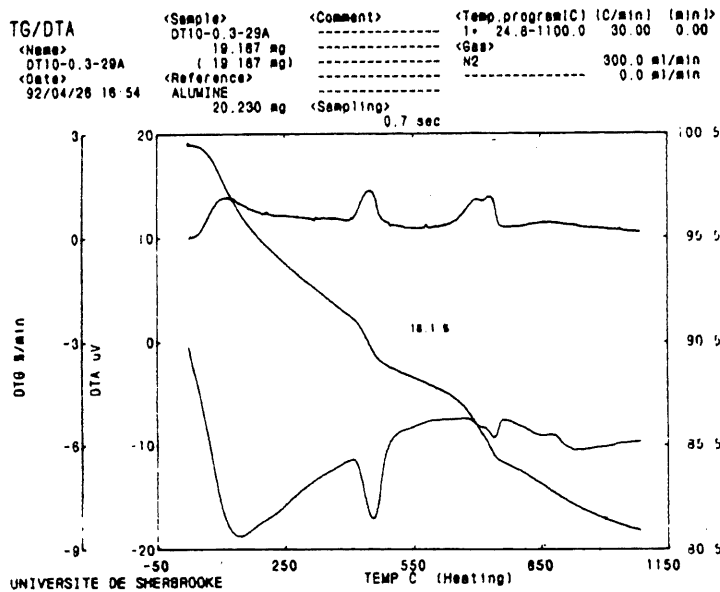
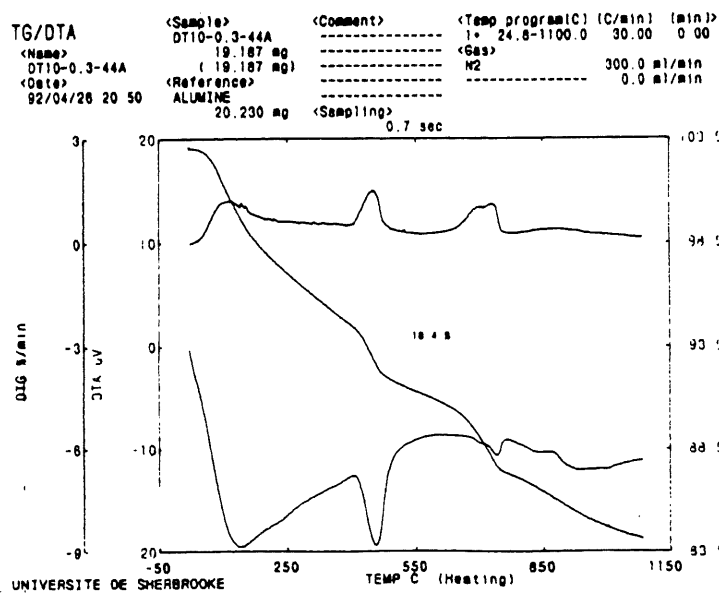
a) 209 à 220 μm b) 319 à 330 μm c) 473 à 484 μm

Figure C-5 - Diagrammes ATG-DTG; -50 à 1150° C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

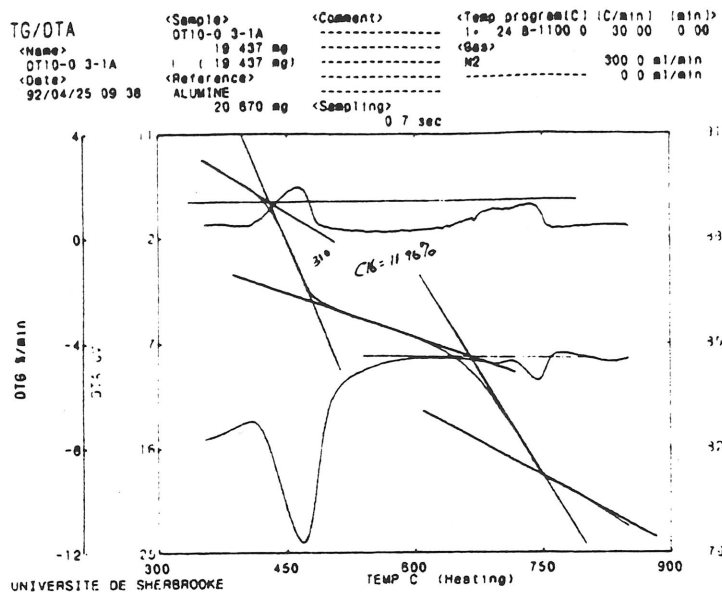
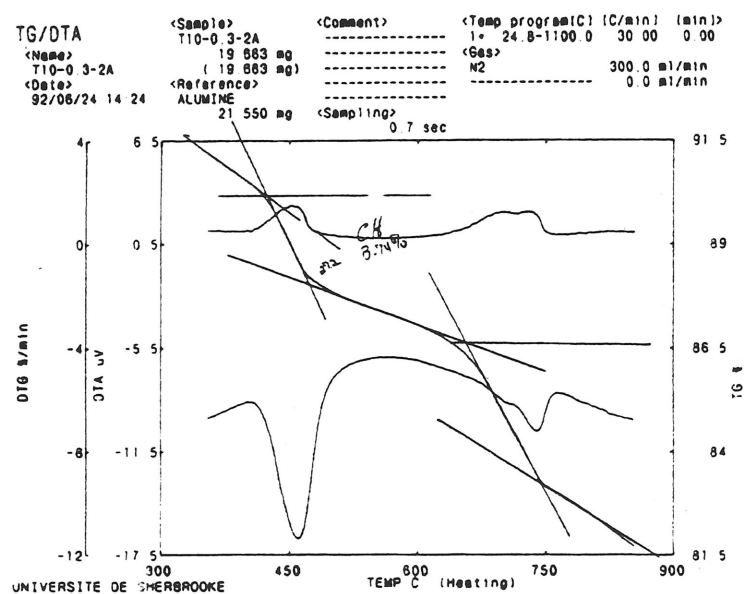
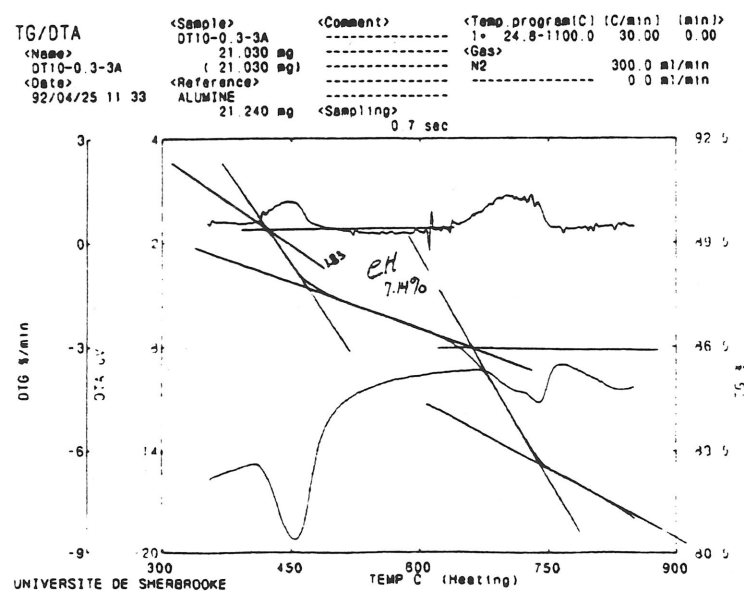
a) 0 à 11 μm b) 11 à 22 μm c) 22 à 33 μm

Figure C-6 - Diagrammes ATG-DTG; 300 à 900° C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

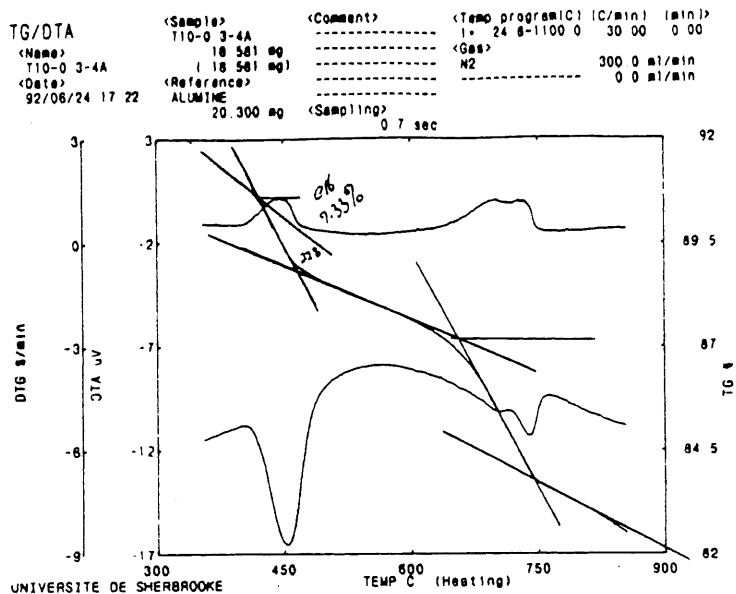
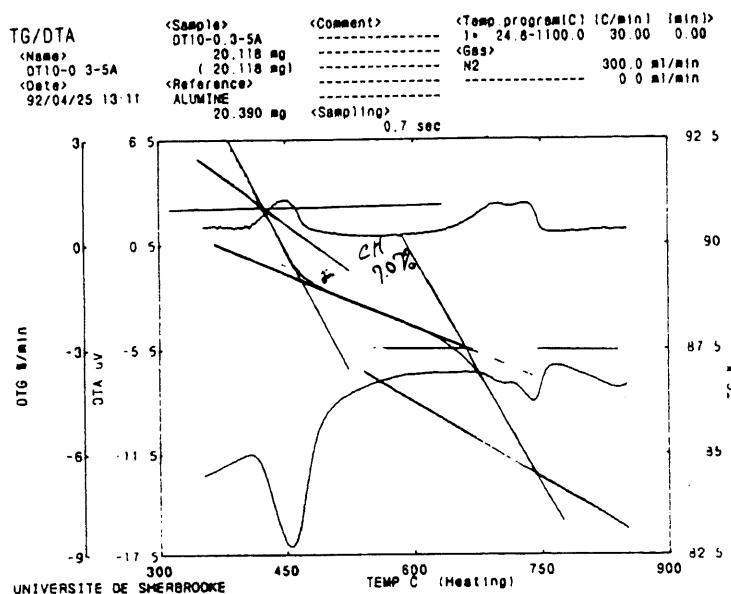
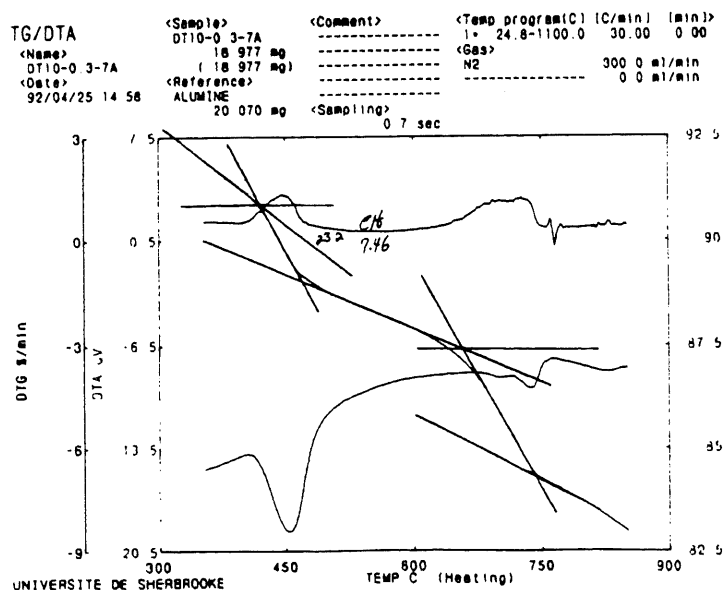
a) 33 à 44 μm b) 44 à 55 μm c) 66 à 77 μm

Figure C-7 - Diagrammes ATG-DTG; 300 à 900° C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

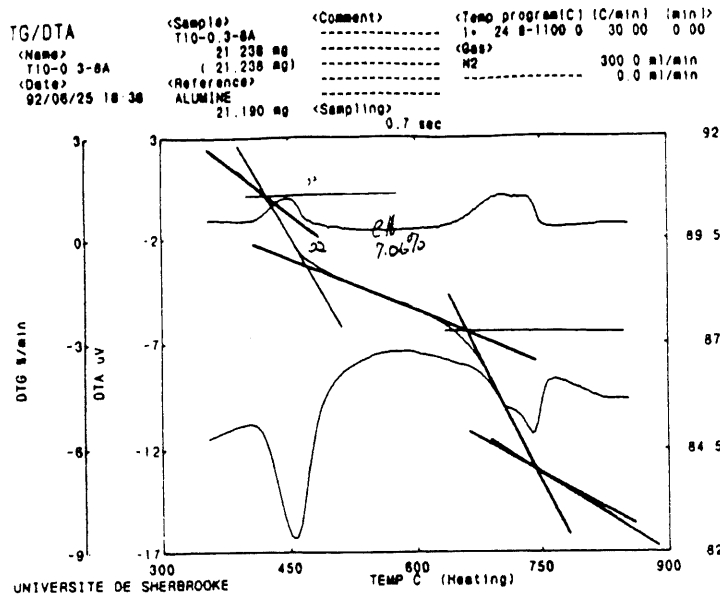
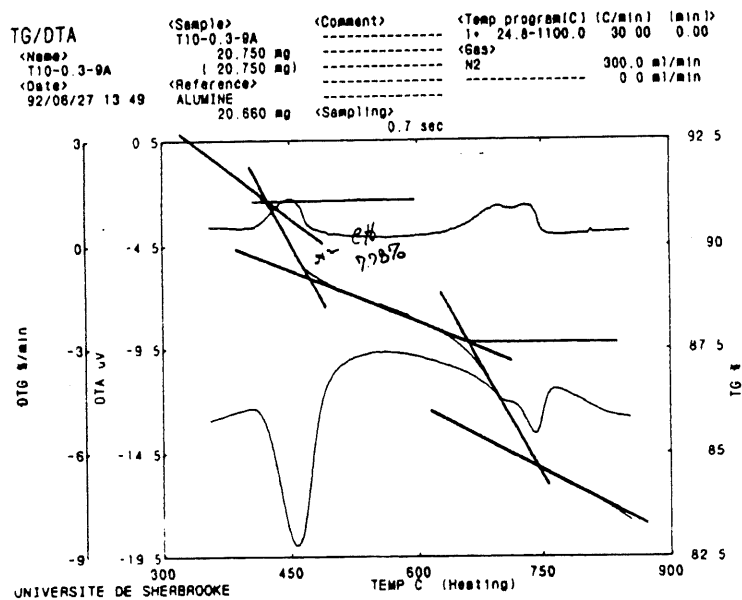
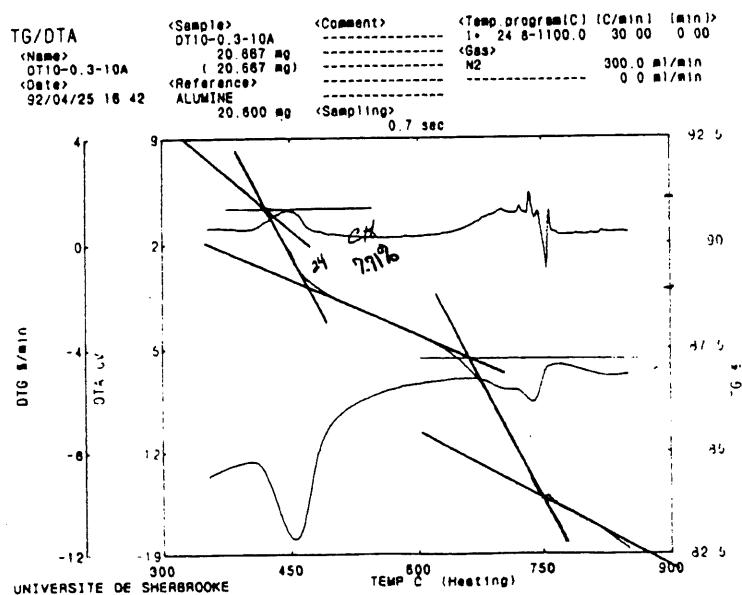
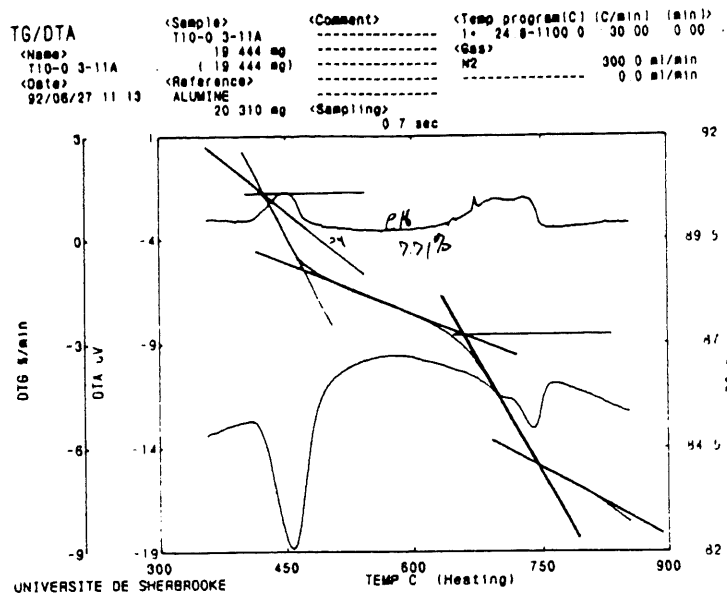
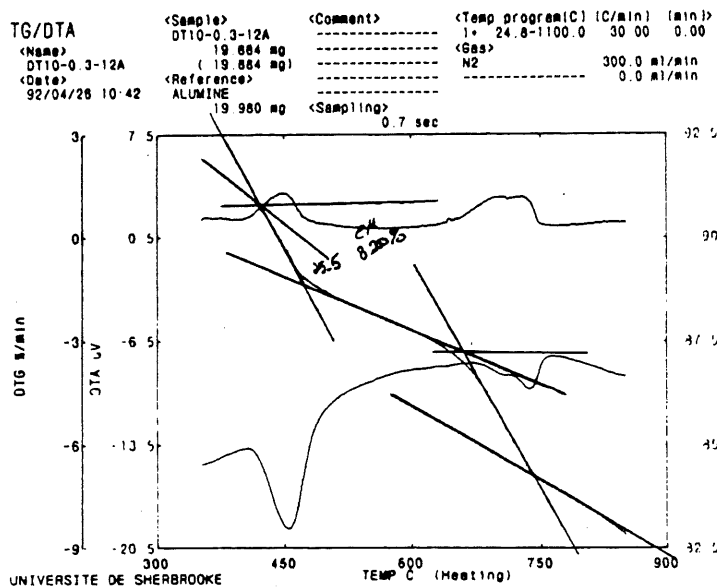
a) 77 à 88 μm b) 88 à 99 μm c) 99 à 110 μm

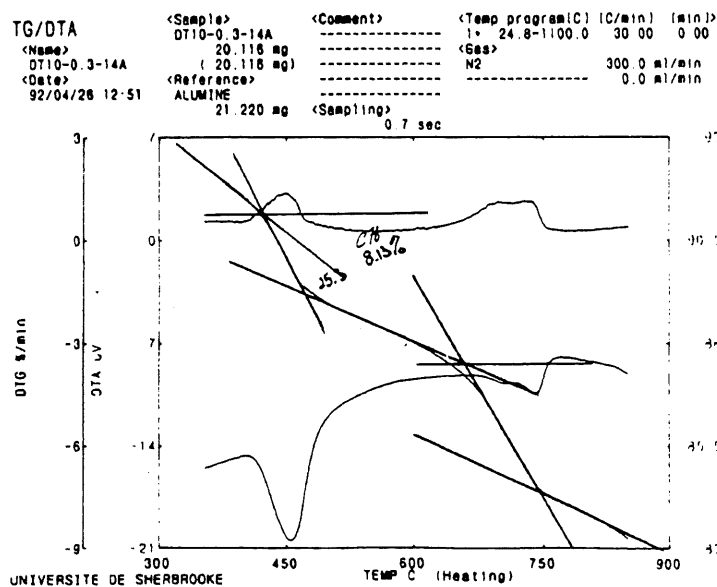
Figure C-8 - Diagrammes ATG-DTG; 300 à 900° C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)



a) 110 à 121 µm



b) 121 à 132 µm



c) 144 à 155 µm

Figure C-9 - Diagrammes ATG-DTG; 300 à 900°C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

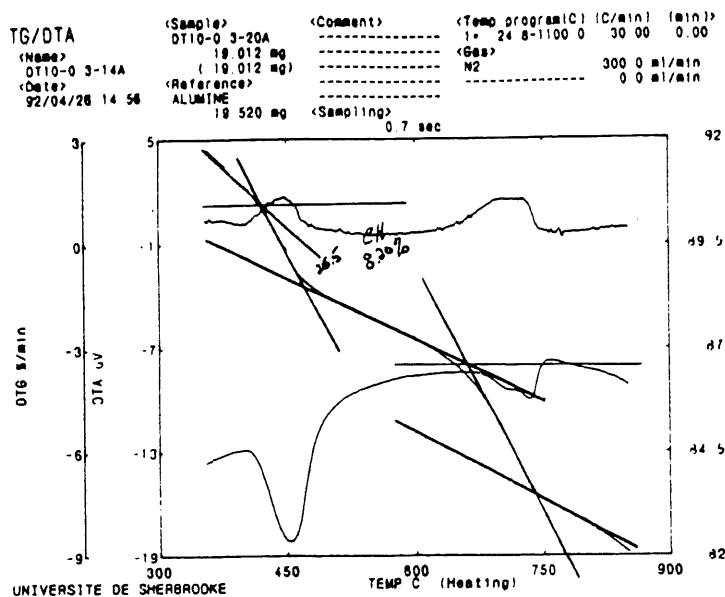
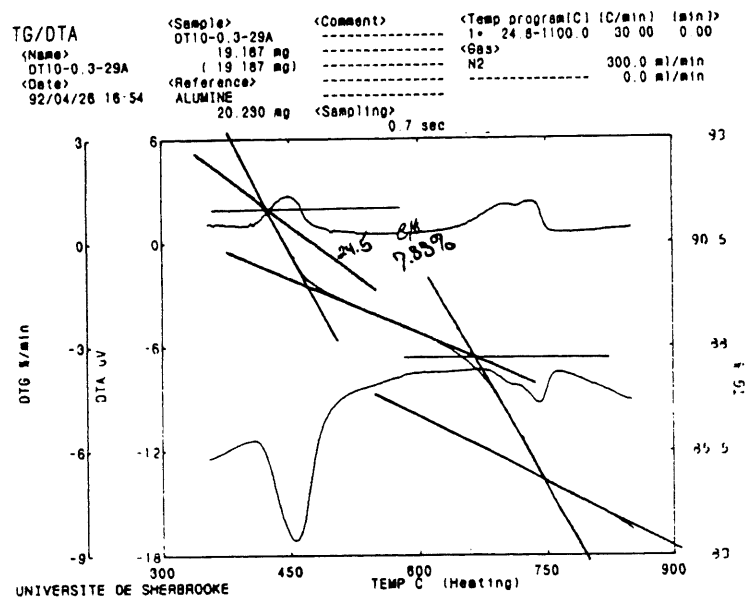
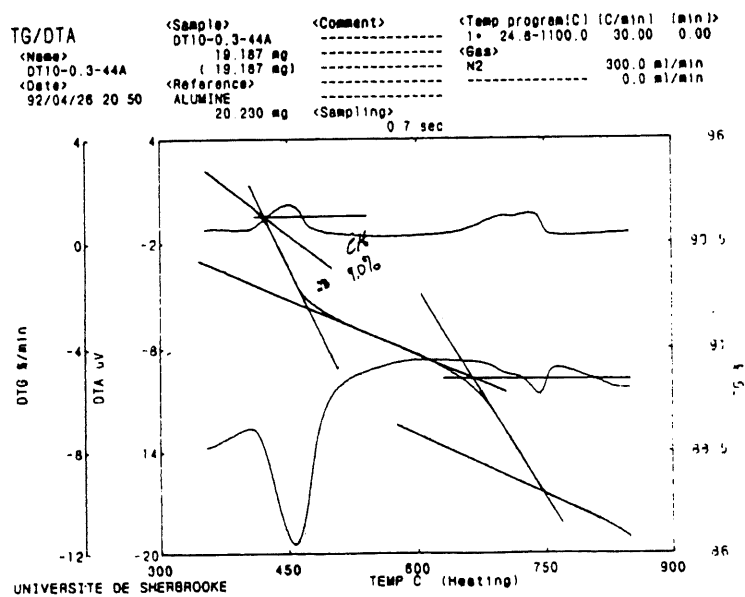
a) 209 à 220 μm b) 319 à 330 μm c) 473 à 484 μm

Figure C-10 - Diagrammes ATG-DTG; 300 à 900° C
(ciment de type 10; rapport E/C = 0,30; 7 jours)

ANNEXE D

**Résultats des analyses par champ électrique de faible intensité des
divers coulis de ciment étudiés**

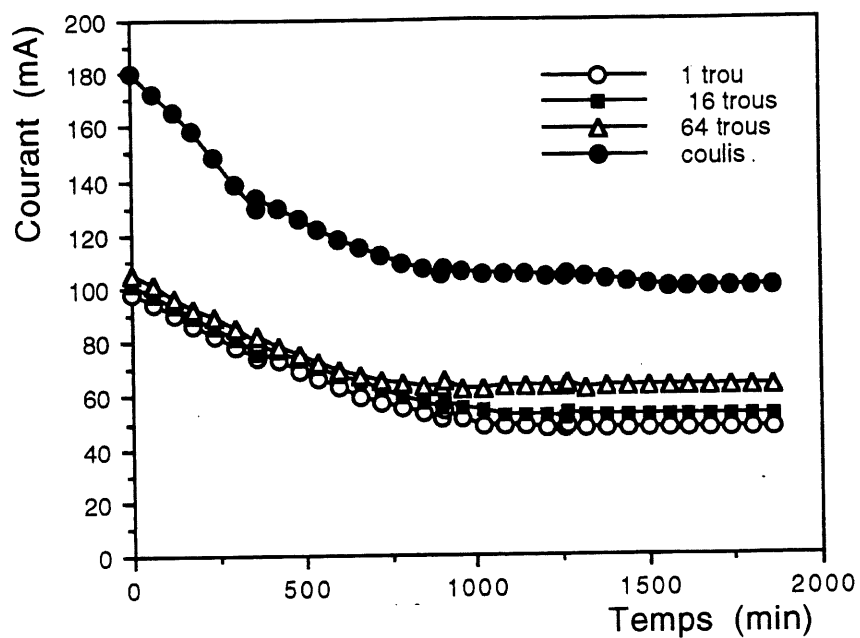


Figure D-1- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

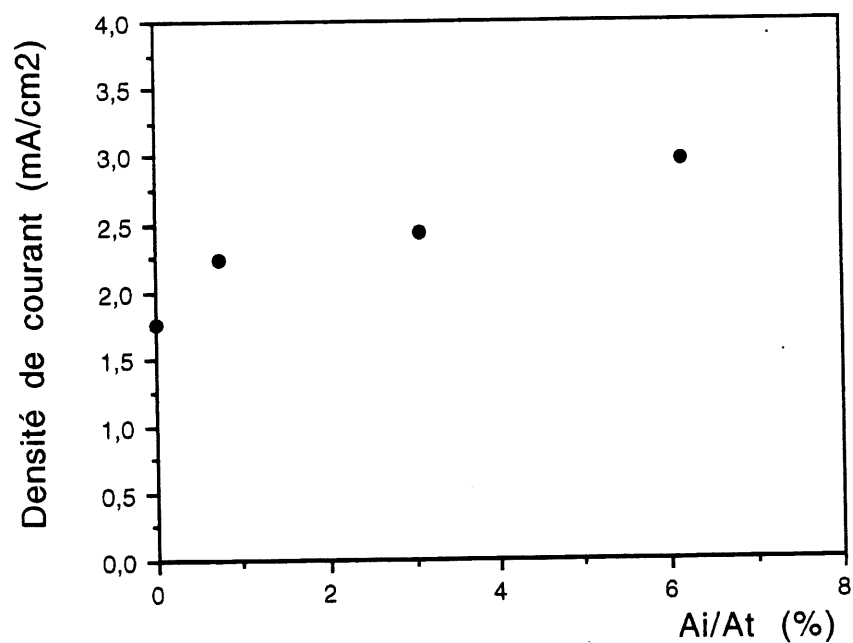


Figure D-2- Densité de courant par rapport à Ai/At (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

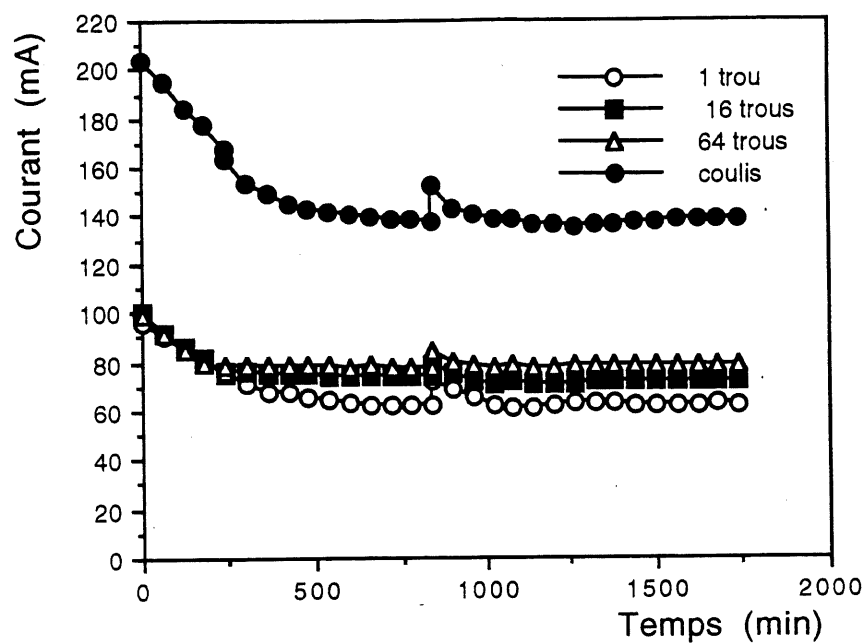


Figure D-3- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 50; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

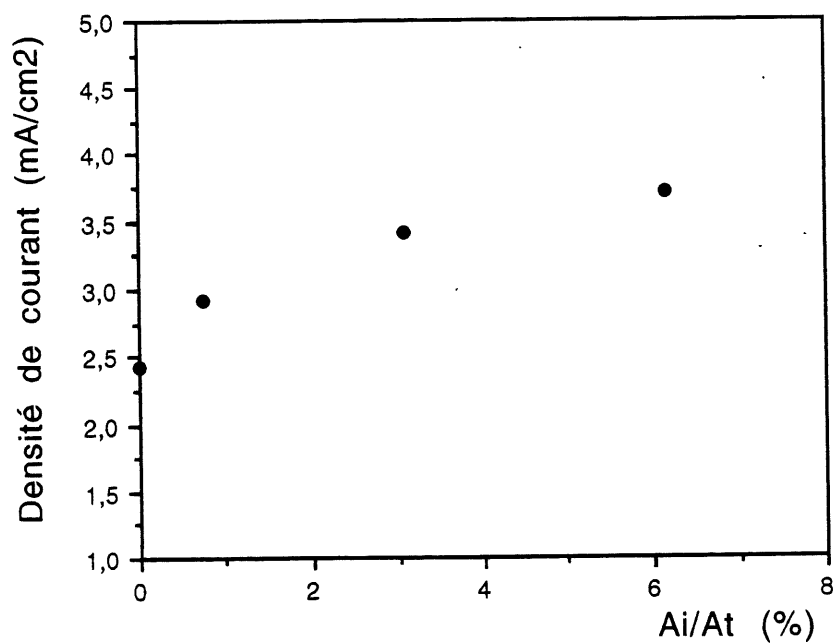


Figure D-4- Densité de courant par rapport à Ai/At (ciment de type 50; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

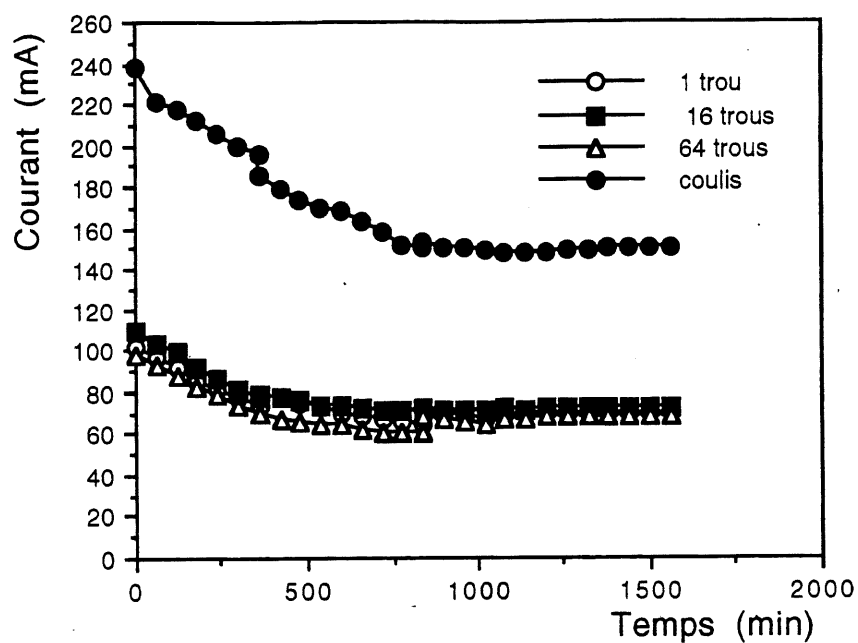


Figure D-5- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 50r; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

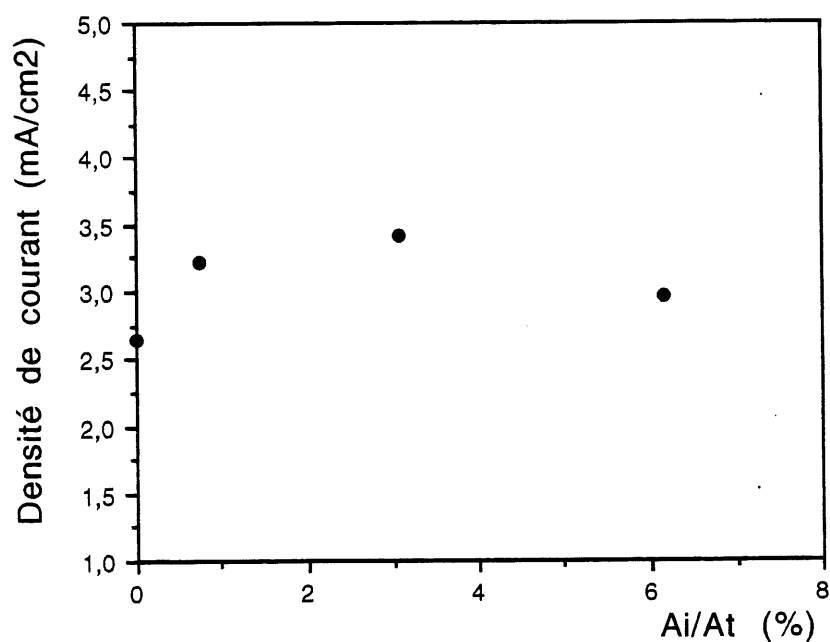


Figure D-6- Densité de courant par rapport à Ai/At (ciment de type 50r; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

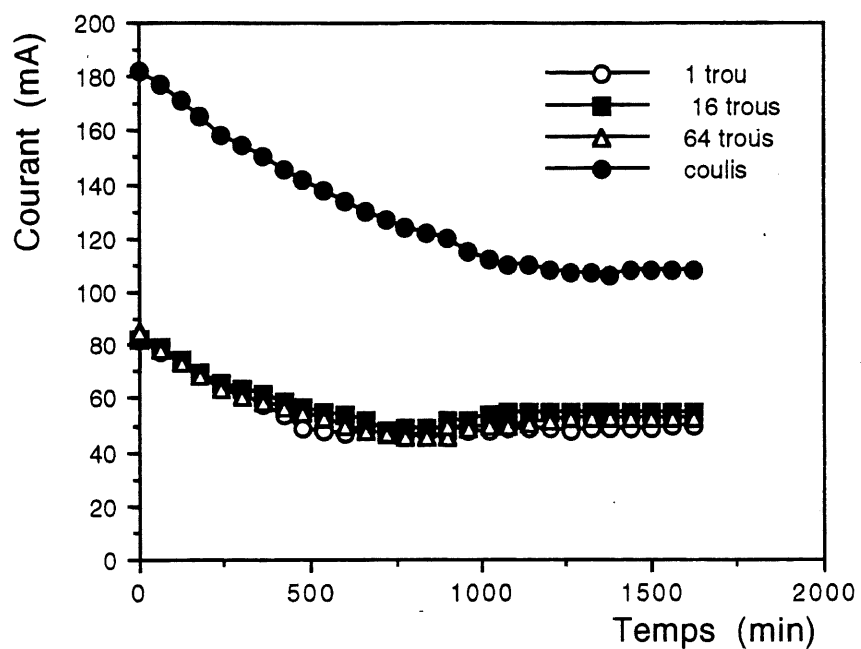


Figure D-7- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment Blue Circle; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

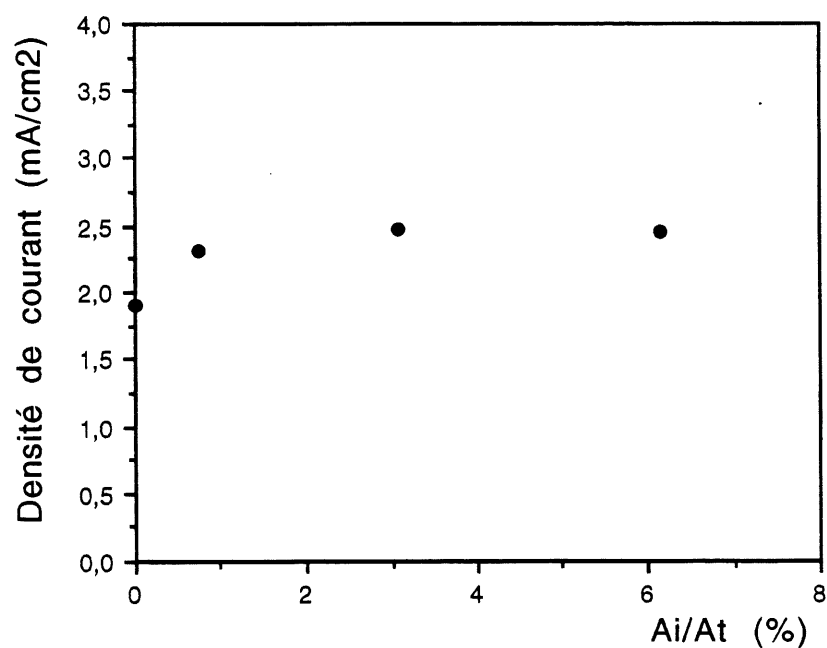


Figure D-8- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment Blue Circle; rapport E/C = 0,50; 7 jours)

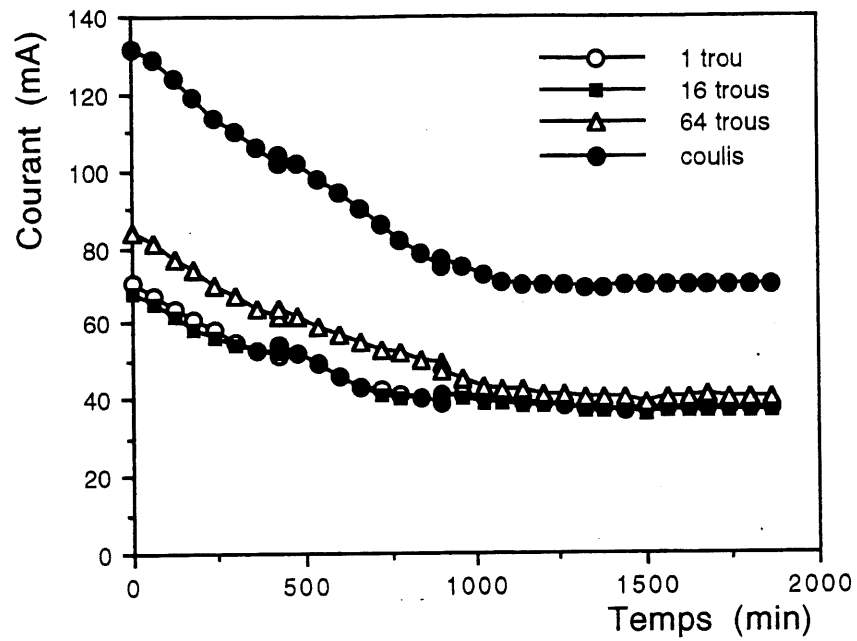


Figure D-9- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 7 jours)

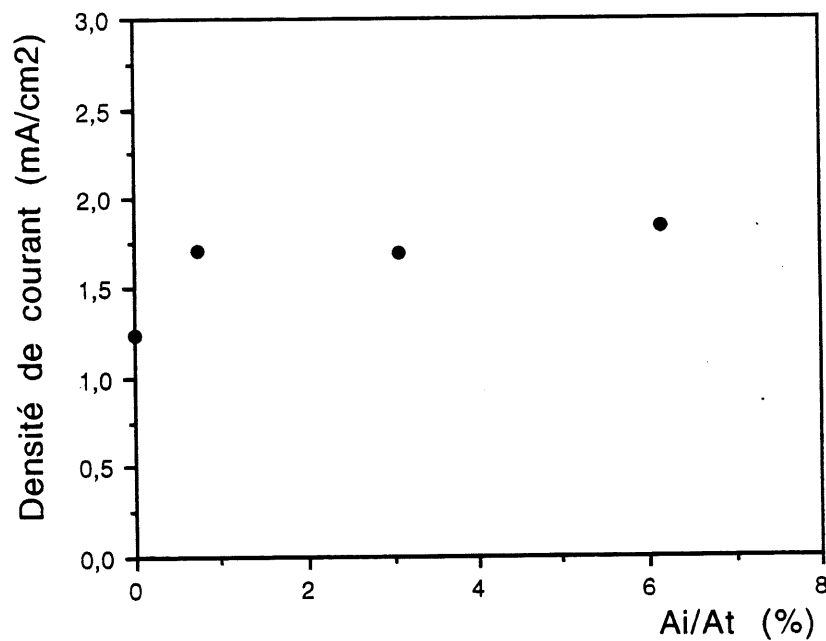


Figure D-10- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 7 jours)

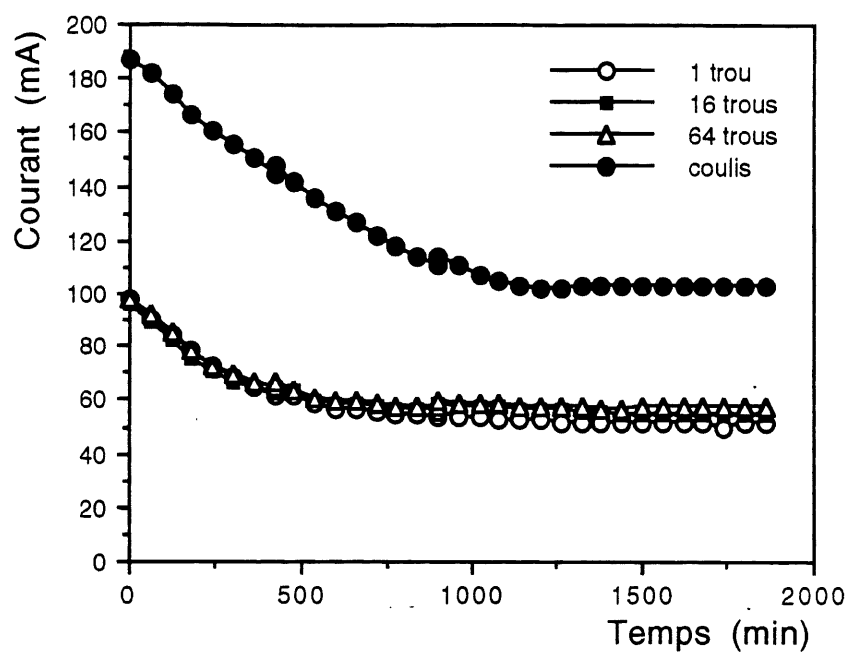


Figure D-11- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 10% SF; 7 jours)

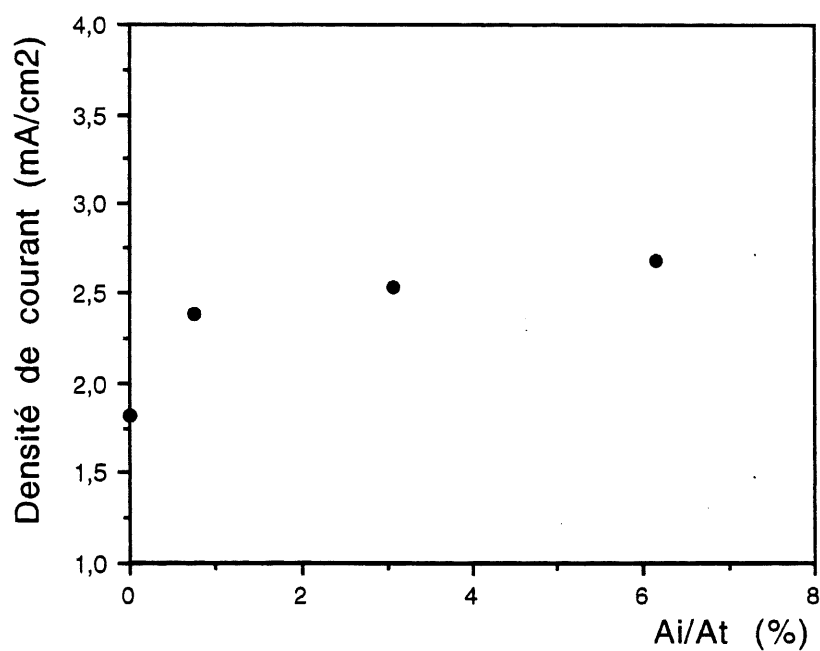


Figure D-12- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 10% SF; 7 jours)

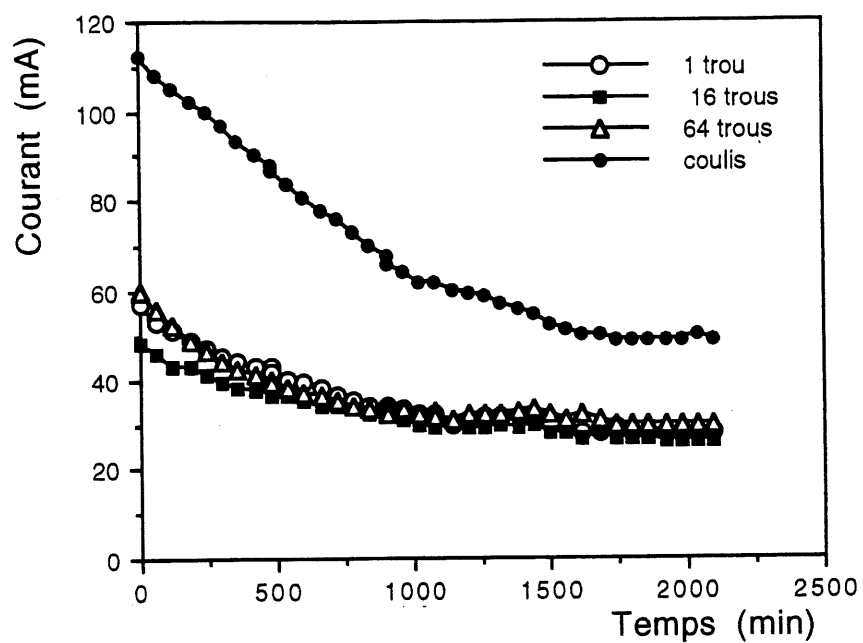


Figure D-13- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 7 jours)

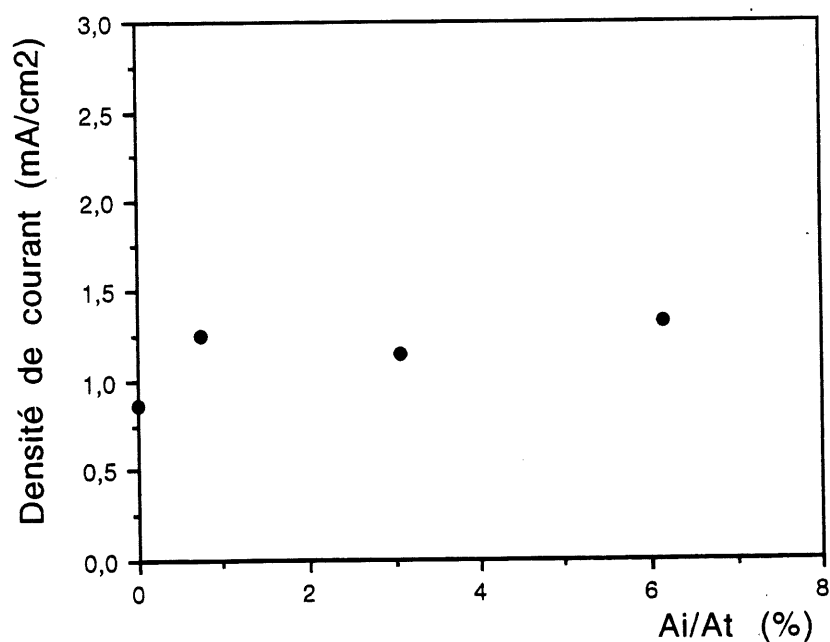


Figure D-14- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 7 jours)

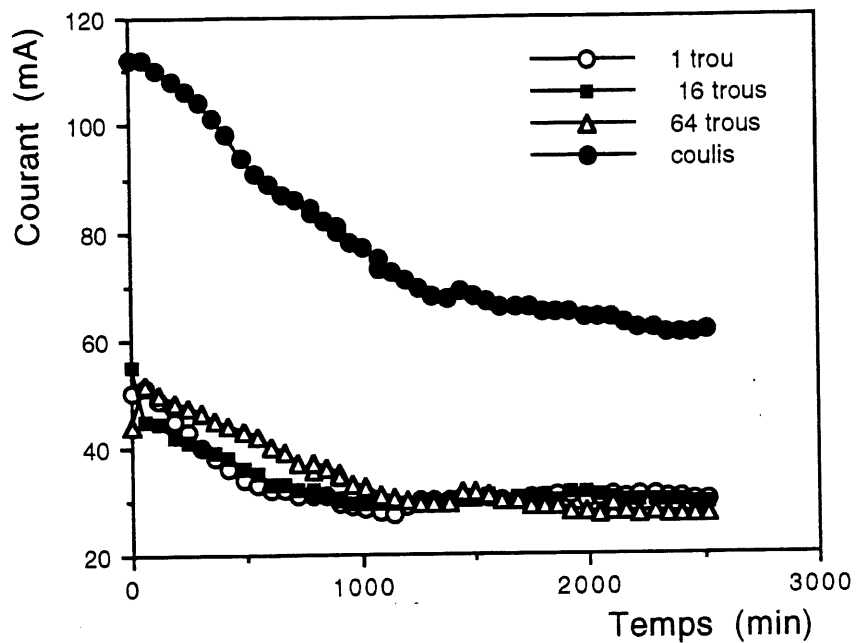


Figure D-15- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 50r; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 7 jours)

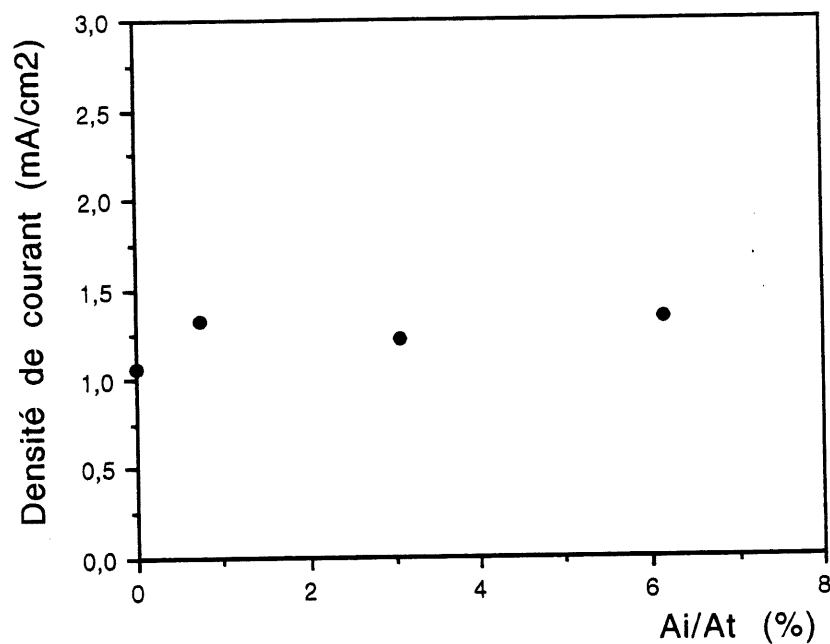


Figure D-16- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 50r; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 7 jours)

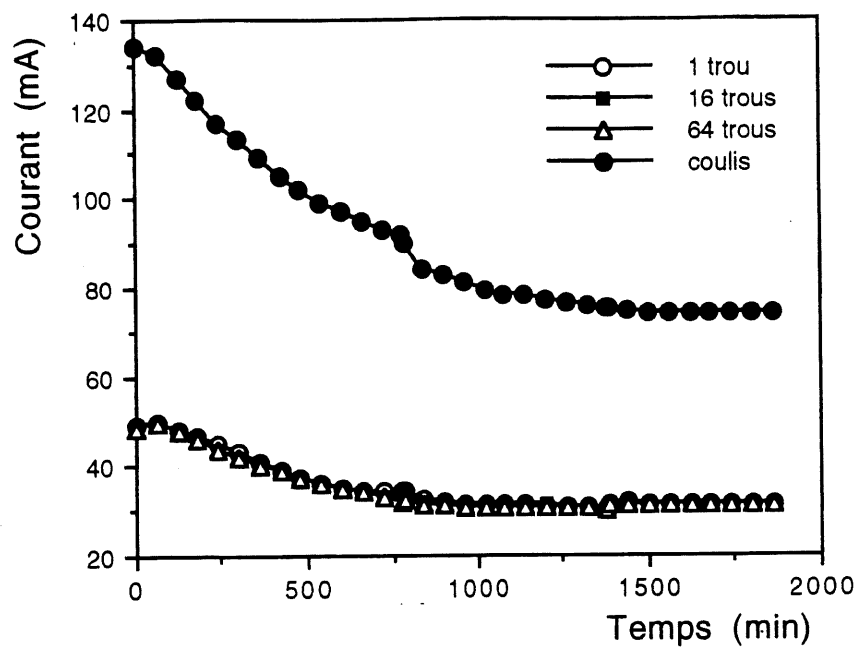


Figure D-17- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; Al ; 7 jours)

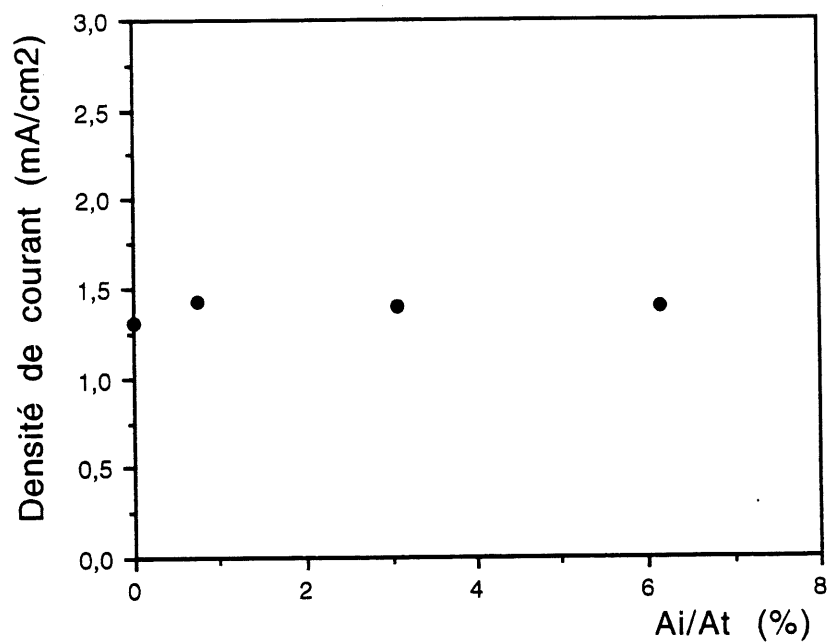


Figure D-18- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; Al ; 7 jours)

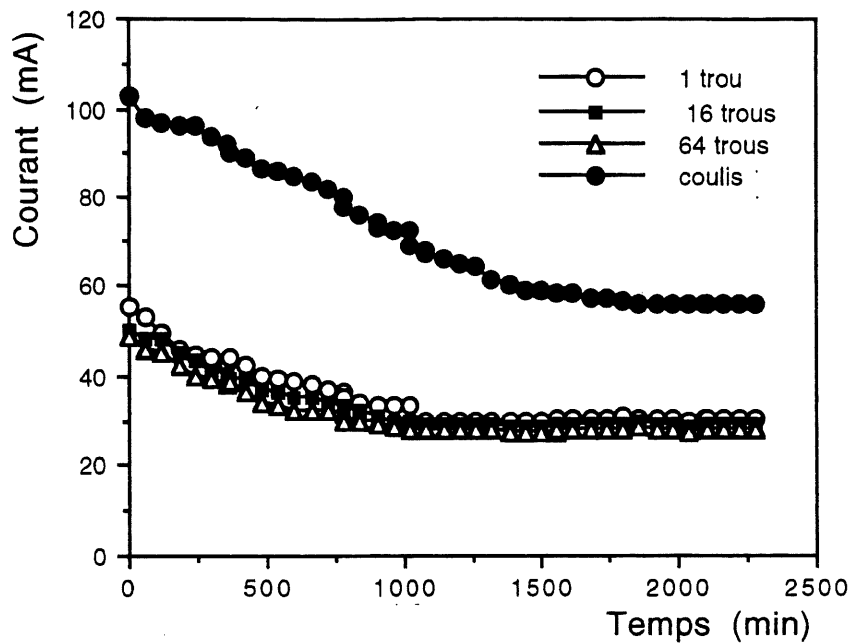


Figure D-19- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 28 jours)

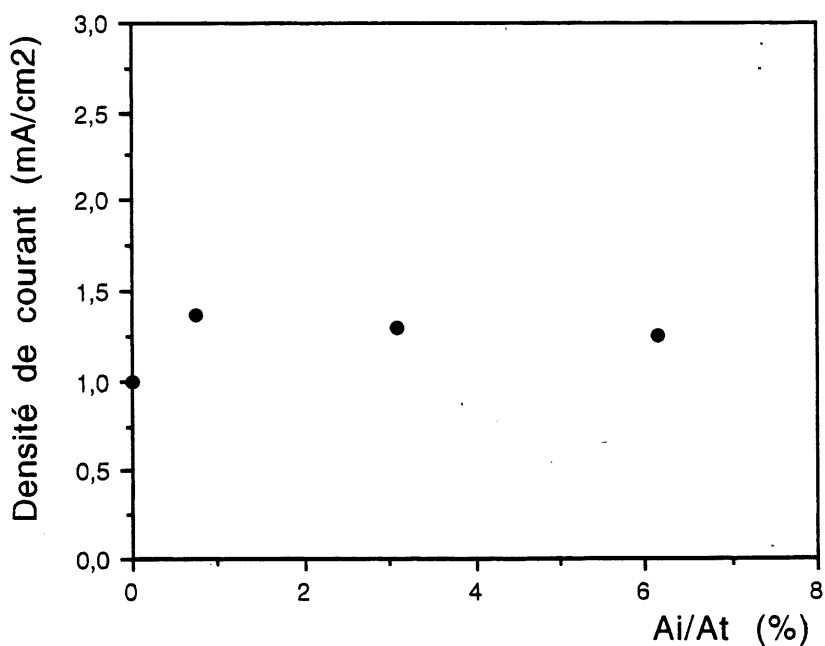


Figure D-20- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 28 jours)

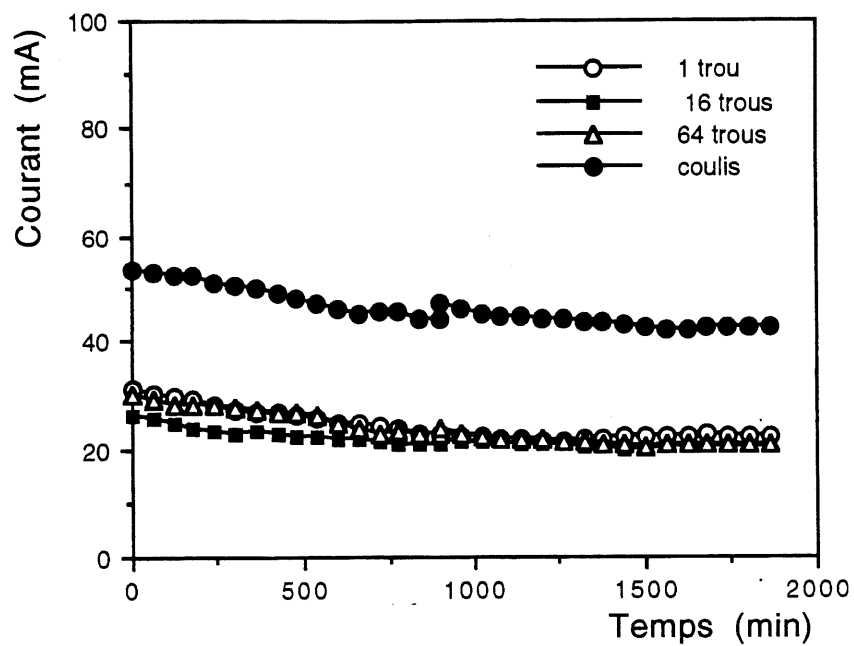


Figure D-21- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 28 jours)

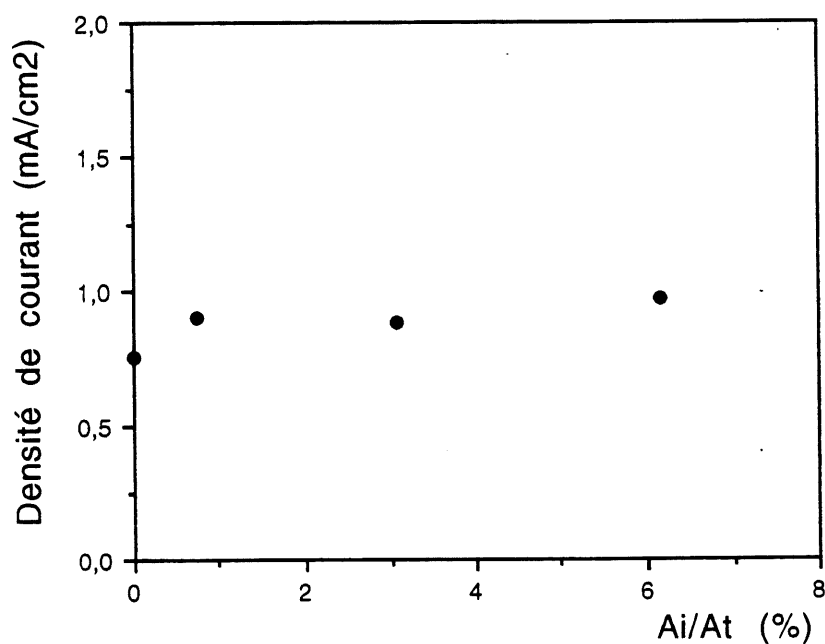


Figure D-22- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 28 jours)

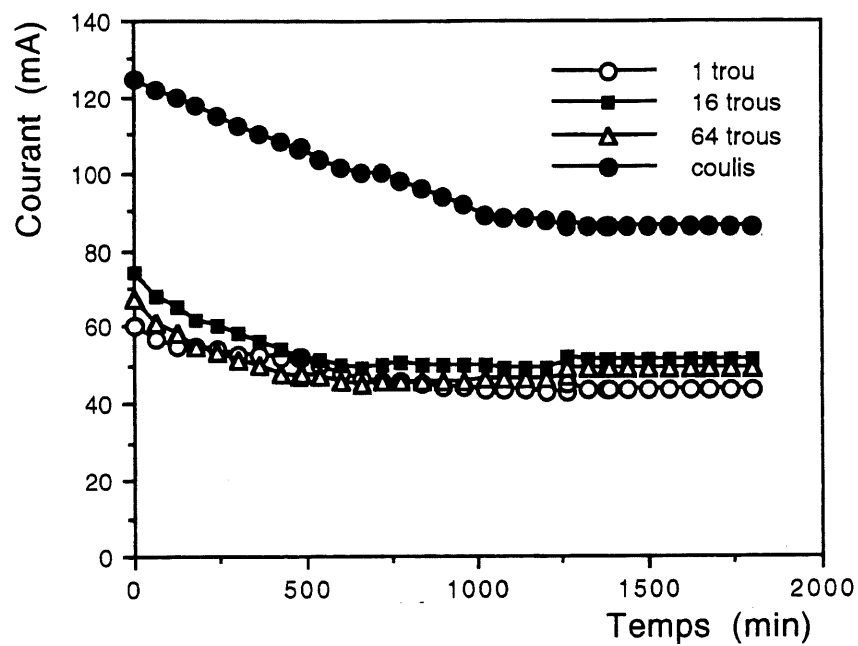


Figure D-23- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 10% SF; 28 jours)

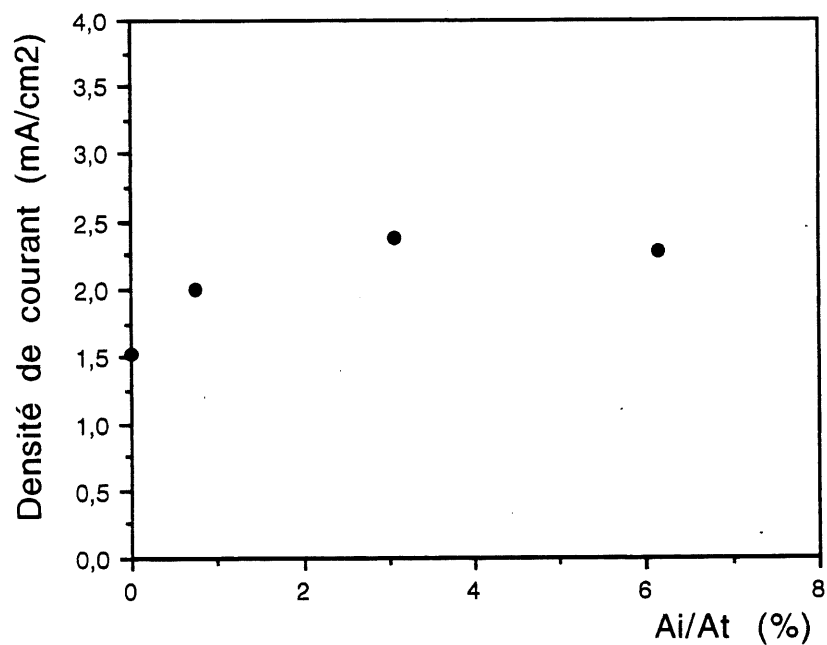


Figure D-24- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 10% SF; 28 jours)

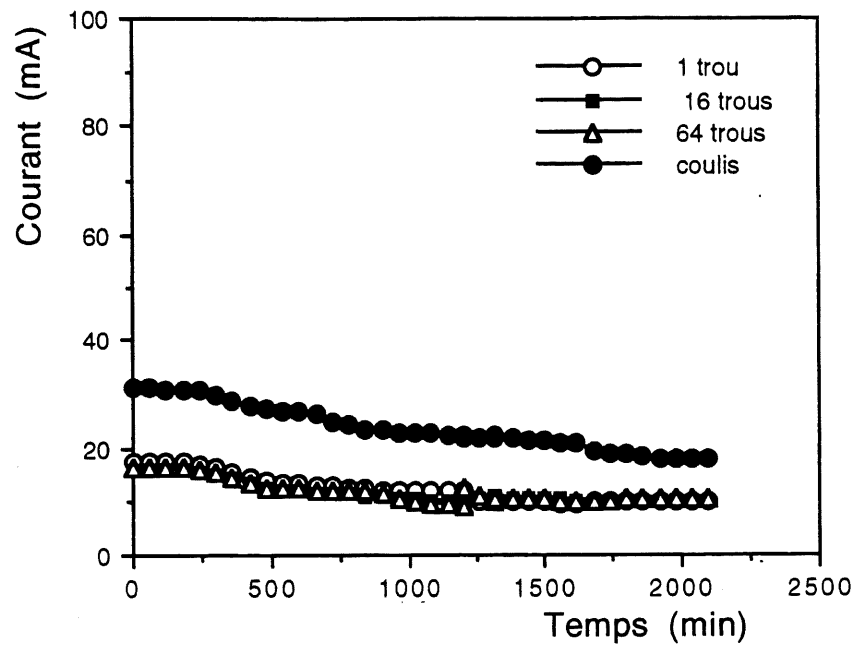


Figure D-25- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 50r; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 45 jours)

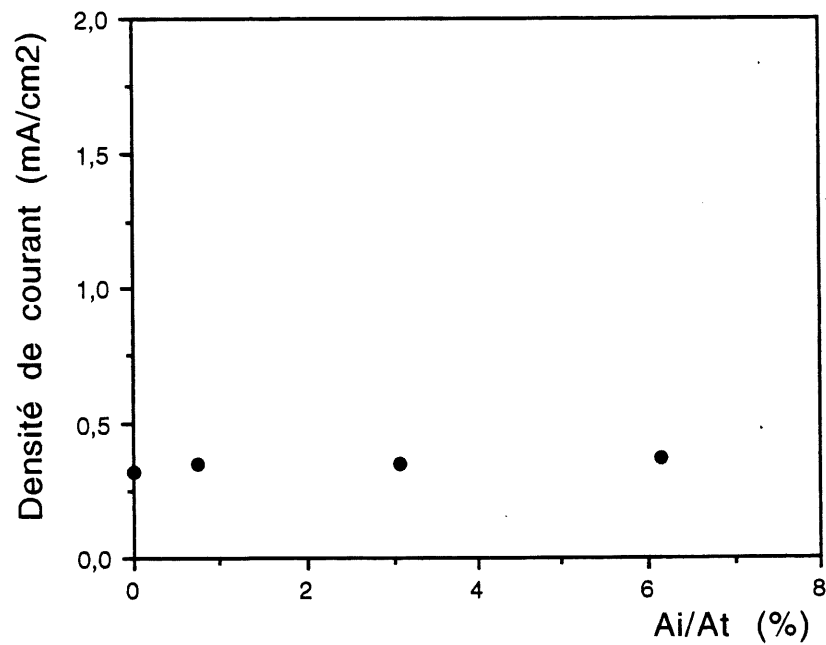


Figure D-26- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 50r; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 45 jours)

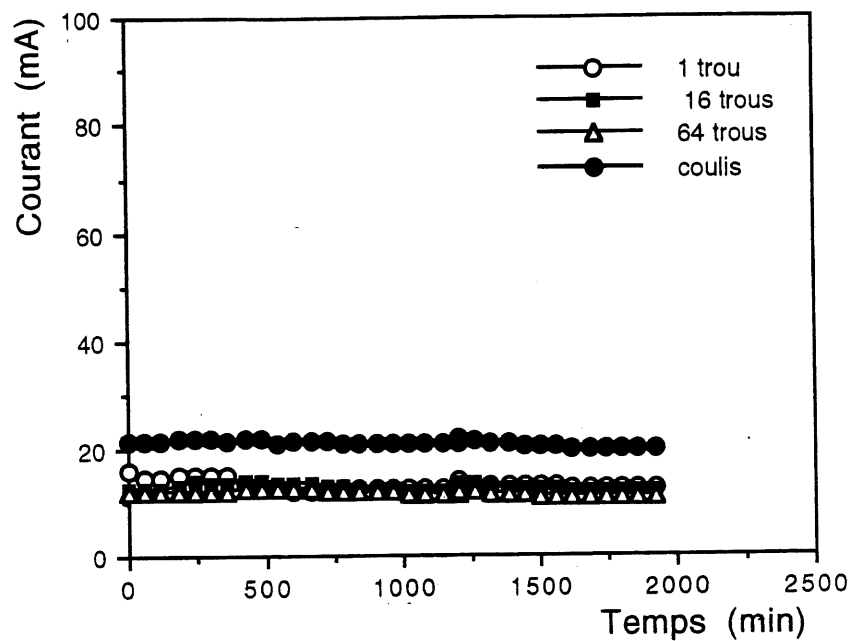


Figure D-27- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 56 jours)

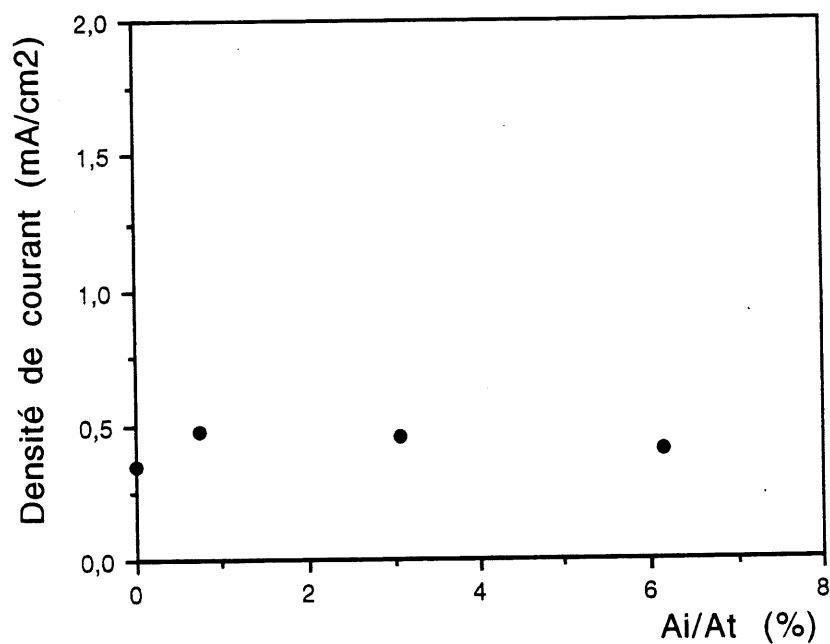


Figure D-28- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,35; 1% SP; 10% SF; 56 jours)

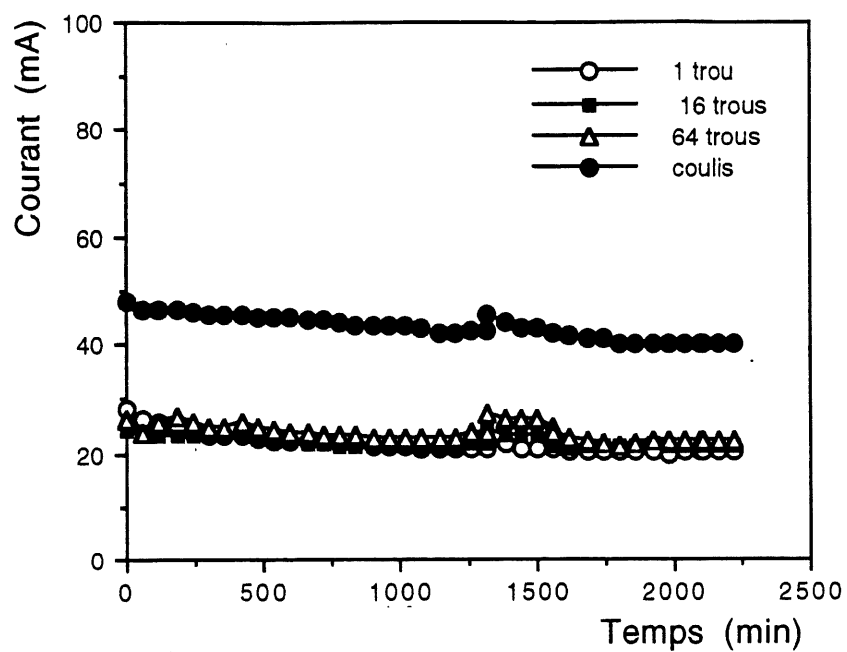


Figure D-29- Courants électriques circulant dans le coulis et dans les roches injectées (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 10% SF; 56 jours)

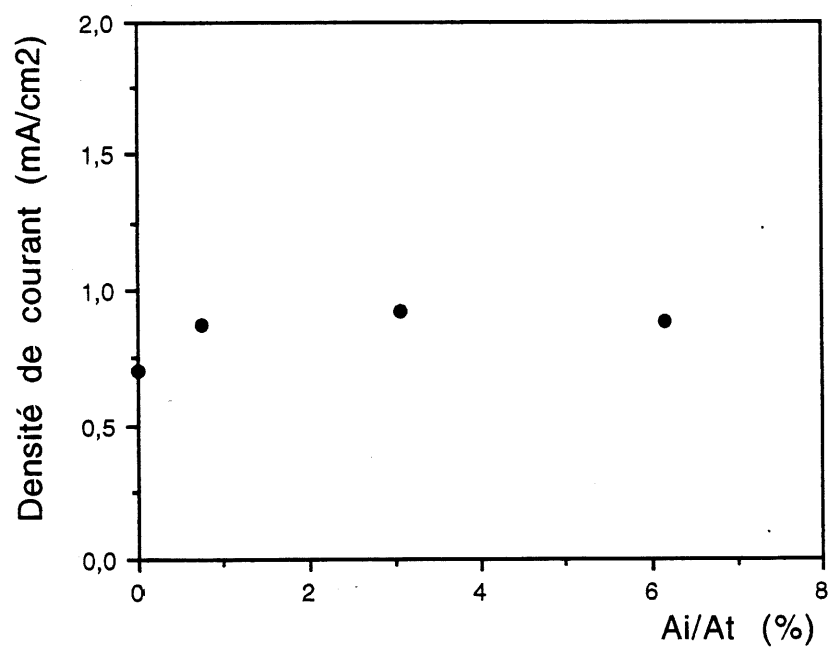


Figure D-30- Densité de courant par rapport à A_i/A_t (ciment de type 10; rapport E/C = 0,50; 10% SF; 56 jours)